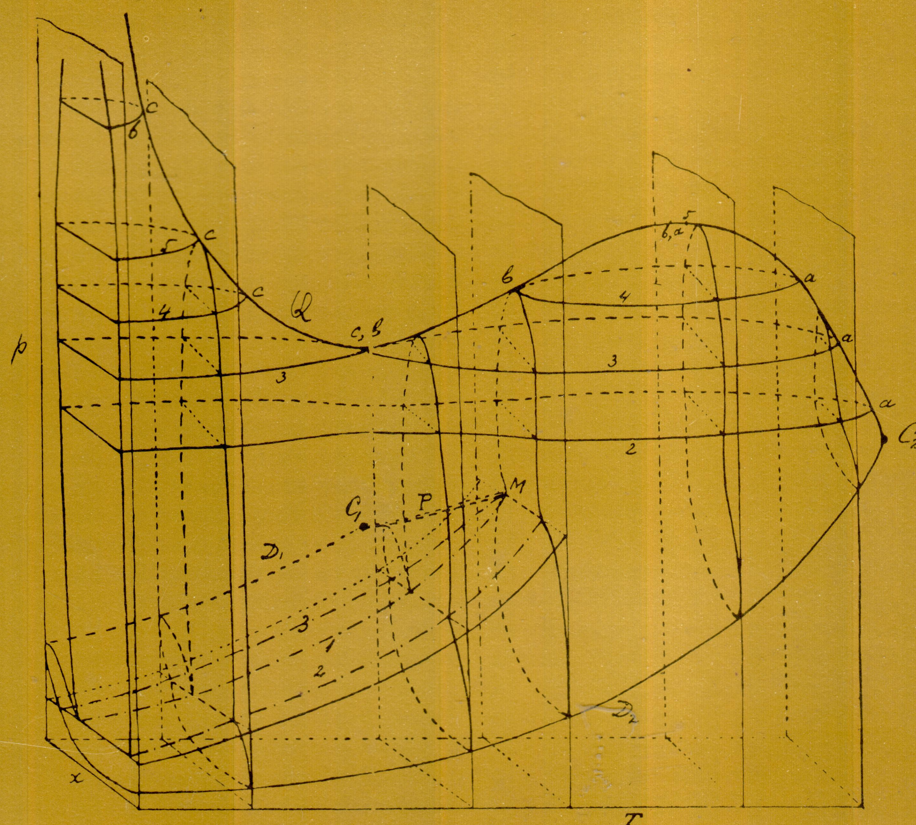
Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde

NNN

Uitgave van de
Nederlandse Natuurkundige Vereniging

A47 (4) 1981

Inhoud



Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde

Uitgave van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging NNN

ISSN 0378-6374

Jaargang A 47(4), december 1981

Produktie en advertenties:
Bureau Ellens BV,
Duinweg 9 (2585 JT), Postbus 84323
(2508 AH), Den Haag, telefoon 070-501205*

Druk:
Samsom-Sijthoff Grafische Bedrijven
Alphen aan den Rijn

Abonnementen:
De Nederlandse Natuurkundige Vereniging,
Princetonplein 5, Postbus 80.000, 3508 TA Utrecht,
telefoon 030-532329, postgiro 263079. De administratie behandelt alle zaken betreffende het lidmaatschap van de NNV, abonnementen op het NTvN, evenals alle bepalingen.
Het Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde-A verschijnt viermaal per jaar en is hoofdzakelijk bestemd voor korte overzichtsartikelen, die van belang kunnen zijn voor een in de fysica geïnteresseerde lezerskring.
Actuele informatie op natuurkundig en hiermee samenhangend maatschappelijk gebied, verenigingsnieuws en verdere mededelingen aan de Nederlandse natuurkundigen worden gegeven in het veertiendaagse tijdschrift NTvN-B.
Beide tijdschriften worden uitgegeven door de Nederlandse Natuurkundige Vereniging en toegezonden aan haar leden.
De contributie van de NNV bedraagt bij gewoon lidmaatschap f 90,–; voor leden van de KNCV, de NAC, NVON, de Belg. Nat. Ver. of het KNGMG f 75,–; voor studenten en militairen f 30,–; voor afgestudeerden gedurende 2 jaar na het afstuderen f 60,–.
Leden van de KNCV, de NAC, het Wiskundig Genootschap, NVON, KIvI of het NERG, kunnen zich abonneren op het NTvN tegen de gereduceerde prijs van f 51,–. Opgave voor gereduceerde abonnementen bij het secretariaat van de betreffende vereniging.
Betaling geschiedt aan de NNV.
Losse abonnementen op het NTvN kunnen worden genomen bij de administratie van de NNV.
Abonnementsprijs f 71,– (buitenland f 83,–).
Losse nummers f 5,50.

In september nam prof. dr. J. de Boer, hoogleraar in de Theoretische Natuurkunde te Amsterdam afscheid, wegens het bereiken van de pensioengerechtigde leeftijd.
Prof. De Boer kon als een coryfee, in het wereldje van Nederlandse natuurkundigen beschouwd worden.
Bij velen zal De Boer bekend zijn vanwege de talrijke organisatorische functies die hij heeft bekleed. Vooral tijdens zijn jarenlang voorzitterschap van het bestuur van de Stichting FOM heeft hij metterdaad wetenschappelijk onderzoek aan universiteiten, hogescholen en instituten gestimuleerd. Het NTvN-A is echter niet de plaats om daarop verder in te gaan.
Ten einde zijn wetenschappelijke verdiensten nog eens te benadrukken werd op 17 en 18 september jl. in Amsterdam een symposium georganiseerd waar leerlingen en vrienden van De Boer een overzicht geven van de nieuwste ontwikkelingen op hun vakgebied. Ontwikkelingen die veelal zijn voortgesproten of in ieder geval nauw samenhangen met het werk van De Boer en zijn medewerkers. De sprekers waren bereid hun tekst voor publikatie te bewerken en het voor u liggende nummer is het resultaat van hun inspanning. Het wijkt in zoverre af van wat de redactie in het algemeen nastreeft, dat het meer als een symposiumverslag moet worden gezien dan als de beschrijving van een onderzoekgebied in Nederland. In het laatste geval is begrijpelijkheid voor de niet-specialist een vereiste; bij een symposiumverslag is dat gewenst maar uiteraard niet altijd mogelijk. U zult dan ook voorzover u geen theoretisch fysicus bent, waarschijnlijk een aantal artikelen in dit nummer erg moeilijk vinden. Laat dit u echter niet weerhouden met lezen te beginnen: de artikelen zijn naar opklimmende moeilijkheid gerangschikt en ook de niet-specialist kan toch kennismaken met een aantal boeiende ontwikkelingen op dit gebied van onderzoek.

A. van der Woude

Theoretici in de fysica

Toen mij gevraagd werd in dit nummer, dat zo'n fraaie presentatie van een aantal theoretische aspecten van de statistische fysica geeft, een gastcommentaar te schrijven, kwam als vanzelfsprekend de rol van de theoretici in de fysica bij mij naar voren – een probleem waarmee ik in de afgelopen vijftig jaar trouwens ook herhaaldelijk geconfronteerd werd. Ik zou daarom hierover bij deze gelegenheid iets willen zeggen.

Het is thans alweer ruim honderd jaar geleden dat de eerste expliciet voor de beoefening van de theoretische fysica bestemde leerstoelen in ons land ontstonden. De eerste leerstoel in Nederland, expliciet voor de mathematische fysica, werd in *Leiden* in 1878 met de benoeming van Lorentz (1878-1912) ingesteld. Deze leerstoel was ontstaan door opsplitsing van de leerstoel van Rijke, die zelf in 1882 door Kamerlingh Onnes werd opgevolgd. In *Amsterdam* werd in 1877 Van der Waals (1877-1908) de eerste hoogleraar in de natuurkunde, maar dit was geen specifieke leerstoel voor de mathematische fysica: hij doceerde alle vakken en pas in *1897* ontstond een opsplitsing: Van der Waals kreeg de mathematische fysica in engere zin tot opdracht. Naast hem werden toen de experimentatoren Sissing en Zeeman benoemd. In *Groningen* was al in 1893 Windt benoemd tot lector in de mathematische fysica, naast de experimentator Haga. In 1903 werd het lectoraat omgezet in een professoraat voor Van der Waals jr. Bij diens vertrek naar Amsterdam in 1908 werd het wederom een lectoraat, achtereenvolgens bezet door Ornstein en Zernike. Pas in 1920 werd met de benoeming van Zernike tot hoogleraar de onafhankelijke leerstoel in de mathematische fysica hersteld. In *Utrecht* werd in 1915 naast Julius een onafhankelijke leerstoel in de mathematische fysica ingesteld, waarop Ornstein werd benoemd. Ornstein nam echter de gehele directie van het Physisch Laboratorium – ook met het experimentele werk – op zich, zodat in 1926 opnieuw een afsplitsing plaatsvond met de benoeming van Kramers (1926-1935).
In de jaren twintig hadden dus alle universiteiten een aparte leerstoel in de mathematische fysica verkregen. De TH in Delft volgde in 1939 met een aparte leerstoel die door Kronig werd bezet. Allèèn in Leiden bestond een apart *instituut* voor de theoretische fysica, met de beroemde leeskamer Bosscha.
Thans, een vijftigtal jaren later, heeft bijna iedere instelling een apart theoretisch fysisch instituut, waarin gemiddeld een vijftal hoogleraren – inclusief de vroegere lectoren – op verschillende gebieden van de theoretische fysica werkzaam is in samenwerking met een vaste groep van universitaire wetenschappelijke medewerkers van ongeveer ge-

Figuur voorpagina: Fase diagram in de p-T-x-ruimte.

lijke omvang. Daarbij zijn aan ieder van de universiteiten nog eens gemiddeld een kleine tien universitaire en FOM-medewerkers werkzaam aan hun promotie, waardoor de totale omvang van de wetenschappelijke staf – hoogleraren, vaste medewerkers en promovendi – vaak al tegen de twintig loopt[2]. Ik wil hiermee nadrukkelijk niet zeggen, dat de relatieve omvang van de theoretische fysica binnen het geheel van de fysica is toegenomen: preciese gegevens om dit na te gaan heb ik niet tot mijn beschikking. Het aantal leden van de NNV nam in de laatste 50 jaren globaal ook met ruim een factor 10 toe, van ruim 200 in de jaren twintig tot ruim 2500 thans. Overigens steeg de Nederlandse bevolking in die vijftig jaren met nog geen factor 2. Het aantal natuurkundestudenten steeg in deze vijftig jaren ook met ongeveer een factor 10, zodat het er op lijkt dat, althans in ons land, de relatieve omvang van de theoretische fysica in de laatste vijftig jaren niet zo veel veranderd is.
Wel is door deze ontwikkelingen wat verloren gegaan: de wisselwerking tussen theorie en experiment, die je als theoreticus op een laboratorium ervaart, is mij altijd als een goede ervaring bijgebleven: de stimulans voor de theorie van de stroom nieuwe experimentele gegevens, waarmee je op een goed lab continu geconfronteerd wordt en omgekeerd: de bevruchtende werking, die een goede theoretische begeleiding op het experimenteel onderzoek kan uitoefenen. Het is deze directe wisselwerking van theorie en experiment, die eigenlijk door de meer gescheiden institutionalisering van de theoretische fysica in de laatste vijftig jaren voor een deel verloren is gegaan. Daar staat anderzijds tegenover dat de bundeling van krachten van theoretici, zoals die weerspiegeld wordt in goed bemande theoretische instituten, met zijn aanzienlijke versterking van onderlinge contacten, een niet te keren ontwikkeling is dat, als men afsluiting naar buiten voorkomt, de theoretische fysica ook zeker ten goede komt.
Het is duidelijk dat de onafhankelijke en expliciete vormgeving van de theoretische fysica in afzonderlijke theoretische instituten, het resultaat is van een ontwikkeling van de fysica in breedte en diepte met steeds verdere specialisatie. Deze ontwikkeling leidt tot de vaak gehoorde klacht van de experimentatoren dat theoretici 'hun eigen gang maar gaan en zich weinig bemoeien met dicht bij huis verkregen resultaten'. Als remedie hiertegen zijn dan ook op verschillende laboratoria 'huistheoretici' werkzaam, die zich juist die interpreterende en stimulerende medewerking met het experimentele onderzoek op het lab tot taak gesteld hebben. Op de FOM-instituten zijn zelfs zeer omvangrijke theoretische groepen gehuisvest, die dezelfde doelstelling hebben en het onderzoek ook zeer doeltreffend steunen. Specialisatie is niet alleen in de samenleving, maar ook in de wetenschap een harde realiteit geworden, die zijn tol eist. Ook binnen de fysica wordt het meer en meer zo, dat onderzoekers uit verschillende gebieden elkaar vaak niet meer begrijpen of verstaan. Het vindt zijn weerslag in de wetenschappelijke tijdschriften, die steeds minder 'algemeen' worden en zich geleidelijk steeds meer opdelen in secties van een meer gespecialiseerd karakter. Hetzelfde geldt ook voor de wetenschappelijke conferenties, waardoor men in feite nog alleen echte contacten onderhoudt met onderzoekers van ongeveer dezelfde interesse. Ik wil hier echter op het verschijnsel van de toenemende differentiatie naar vakgebieden – hoe belangrijk die ook is – niet nader ingaan.



De opsplitsing tussen experimentele en theoretische fysica is namelijk eigenlijk toch van een andere aard. Het gaat hierbij immers niet om een verdere differentiatie tussen verschillende vakgebieden van de fysica, zoals hoge-energiefysica, statistische fysica of vaste-stoffysica, maar om een zich geleidelijk steeds verder toespitsende taakverdeling binnen ieder van de vakgebieden. Hierbij groeien theoretici en experimentatoren *niet* uit elkaar: zij publiceren vaak in dezelfde tijdschriften en bezoeken dezelfde internationale conferenties, waar confrontatie van experimenteel onderzoek en theoretische ontwikkelingen aan de orde is. Het is in dit verband ook van belang er op te wijzen dat in FOM de theoretische werkgroepen zich *niet* tot een aparte werkgemeenschap hebben aaneengesloten, maar een deel zijn gebleven van de werkgemeenschap waar ze qua vakgebied thuishoren.
Ik zou de relatie tussen theorie en experiment nog wat willen verduidelijken aan de hand van enkele beschouwingen van de fysicus en wetenschapshistoricus Thomas Kuhn[3] die teruggaan naar de tijd dat de natuurkunde zelf als erkende discipline tussen de wetenschappen ontstond. Feitelijk lijkt de fysica als erkende discipline van onderzoek tussen de verschillende wetenschappen nog maar een twee eeuwen oud te zijn. Nog in Newtons tijd was daar enerzijds de 'natuurfilosofie', die voornamelijk de wiskunde, de sterrenkunde, de statica en bewegingsleer en de geometrische optica omvatte – een voortzetting van antieke tradities, maar in een ingrijpend methodisch vernieuwingsproces betrokken – en anderzijds de zich ontwikkelende nieuwe empirische 'baconiaanse' wetenschap, die zich met scheikunde, warmte, elektriciteit en magnetisme bezig hield, en die vaak – uit angst voor metafysische en aprioristische elementen – de wiskunde op enige afstand hielden. Pas bij de overgang van de 18^e naar de 19^e eeuw vond – hoofdzakelijk in Frankrijk – een ingrijpend 'mathematiseringsproces' plaats[4] waarbij in betrekkelijk korte tijd empirische wetenschapsgebieden zich door gebruik van methoden van de wiskunde, ontwikkelden tot volwassen gebieden van wetenschappelijk onderzoek. Men denke daarbij aan *Fourier, Laplace* en *Carnot* voor de warmtetheorie, *Poisson*, *Biot* en *Ampère* voor elektriciteit en magnetisme en *Fresnel* voor de optica. Hierdoor ontstond, tezamen met de alreeds in een eerder stadium tot ontwikkeling gekomen mechanica (*Fermat*, *Newton*, *Lagrange*), elasticiteitstheorie en hydrodynamica (de *Bernouilli's Euler*, enz.), een volwaardige nieuwe discipline – de fysica – tussen de wiskunde enerzijds en de scheikundige wetenschappen anderzijds. In deze nieuwe discipline werden belangrijke wiskundige tradities uit de natuurfilosofie en experimentele tradities uit de empirische ('baconiaanse') wetenschappen geïntegreerd. Het leek dat hierdoor een langdurige antithese tussen de meer wiskundige en de empirische wetenschappen werd opgelost, maar – zoals Kuhn terecht opmerkt – het zou beter zijn te zeggen dat deze 'tegenstelling' in de kiem bleef bestaan, maar nu binnen de fysica zelf, waar het een bron van zowel individuele als professionele spanning bleef, die ook thans nog wel eens doorklinkt.
Na de geweldige bijdrage, die de Franse wetenschap in het begin van de 19^e eeuw tot dit mathematiseringsproces en daarbij tot het ontstaan van de fysica als vakgebied tussen wiskunde en scheikunde leverde, werd het vaandel van de fysica in belangrijke mate overgenomen door Engeland en Duitsland. Ik wil op enkele recente studies[5] over de ontwikkeling in het Duitsland van begin 19^e eeuw nog wat nauwkeuriger ingaan.
Door Cormmach[5] wordt *Franz. E. Neumann* in Königsberg in de jaren dertig en veertig gezien als de meest prominente voorstander van de integratie van de kwantitatieve methoden, die aan de wiskunde ontleend zijn, met de bestaande empirische methoden, die vaak nog een zeer kwalitatief karakter hadden. Neumann sprak hier van de 'mathematische fysica' als synthese tussen het

rationele denken van de wiskunde en het kwalitatieve, 'anschauliche', empirische onderzoek.
Ideaal daarbij is de vereniging van wiskunde en experimentele kwaliteiten in één persoon, zoals ook bij *Helmholtz* en *Kirchhof*, beiden zeer sterk door Neumann beïnvloed, het geval was. Toch was dit een ideaal dat allèèn door de heel groten kon worden waargemaakt. Al spoedig zou er opnieuw een splitsing, maar nu in de vorm van een taakverdeling tussen experimentele en theoretische fysica ontstaan: al in 1849 splitste *Weber* het fysisch instituut in Göttingen in een theoretische en een experimentele afdeling. *Kohlrausch* werd hier in 1866 de grote pur sang experimentator, wiens beroemde *Lehrbuch der Praktischen Physik* (1870) voor vele generaties een eerste handleiding in nauwkeurig meten betekende en een solide basis voor de experimentele fysica gaf. Anderzijds kwamen ook aparte leerstoelen voor de theoretische fysica van de grond: van *Boltzmann* in 1869 in Graz en voor *Kirchhof* in 1875 in Berlijn. In 1889 werd *Max Planck* in Berlijn als opvolger van Kirchhof de leider van het nieuwe 'Institut für Theoretische Physik'.
Zo was korte tijd na de synthese tussen ratio en empirie in het begin van de 19^e eeuw de verdeling tussen theorie en experiment weer een feit geworden, maar nu toch op geheel andere wijze: als specialisatie in twee aspecten van dezelfde wetenschap, die elkaar nodig hebben en wederzijds aanvullen. En zo is de fysica ook in de laatste honderd jaren gebleven: een uniek voorbeeld van een kwantitatieve wetenschap met een specialisatie in de *breedte*: de verschillende vakgebieden die tot de fysica gerekend werden en in de *diepte*: waarbij de theoretische en experimentele research elkaar aanvullen. Ik heb in dit commentaar trachten te betogen, dat theoretici en experimentatoren bij elkaar horen – als het kan in één laboratorium. De communicatie is thans echter goed genoeg om deze eenheid van plaats niet meer als een voorwaarde voor goed contact tussen theorie en experiment te vereisen: tijdschriften, letters en conferenties zijn de media waar men elkaar ontmoeten kan. Ik stel me evenwel niet voor dat hiermee de discussie, die het uitgangspunt van dit commentaar vormde, de wereld uit is.

J. de Boer

Referenties

1. *The development of science in the Netherlands during the last half century.* Leiden, Van Doesburgh (1930).
2. FOM-rapport: *De beoefening van de theoretische natuurkunde in Nederland.* FOM 32709/2 (1973).
3. Thomas Kuhn: *The function of measurement in modern science* ISIS **52** (1961) p. 161/193; *The Essential Tension* (1977) p. 178/224.
4. Zie verschillende bijdragen in: R. McCormmach (Ed.) Hist. Stud. in the Phys. Sc., deel **4** (1974) en **8** (1977).
5. R. McCormmach: *Editors Forword* in Hist. Stud. Phys. Sc. **3** (1971). Zie ook: K.L. Caneva: *From Galvanism to Electrodynamics: The Transformation of German Physics and Its Social Context* in R. McCormmach (Ed) Hist. Stud. Phys. Sc. **9** (1978) p. 63/160.

Enige persoonlijke reminiscenties aan Jan de Boer

E.G.D. Cohen



Prof. dr. E.G.D. Cohen (1923) studeerde aan de Gemeente Universiteit (GU) van Amsterdam, waar hij in 1957 promoveerde bij prof. dr. J. de Boer. Na twee jaar in de Verenigde Staten te hebben gewerkt, werd hij in 1961 tot lector aan de GU benoemd. In 1963 volgde zijn benoeming tot hoogleraar aan de Rockefeller University in New York, waar hij tot op heden nog werkzaam is. In 1969 bezette prof. Cohen de leerstoel van Van der Waals in Amsterdam en in 1979 die van Lorentz in Leiden.

Jan de Boers werk is veel te uitgebreid en gevarieerd om in één artikel te bespreken. Ik zal mij daarom beperken tot die aspecten waar ik zelf min of meer bij betrokken ben geweest. Twee van de belangrijkste gebieden waar De Boer op gewerkt heeft zijn: 1. De invloed van de quantummechanica op de evenwichts- en niet-evenwichtseigenschappen van verdunde gassen. Hiermee is zijn werk over het quantummechanische principe van overeenstemmende toestanden direct verbonden. 2. De dichtheids- of viriaalontwikkeling van de hogere verdelingsfuncties, speciaal de paar-verdelingsfunctie, in een gas in evenwicht. Ik zal zijn publikaties op deze twee gebieden in enig detail bespreken[1], de rest zal meer summier behandeld moeten worden.

Ik zal beginnen met De Boers werk in de quantummechanica. Laat ik eerst iets zeggen over hoe de toestand was toen De Boer zijn wetenschappelijke carrière begon in het midden van de jaren dertig. Merkwaardigerwijze werden de quantummechanica en de quantumstatistiek van de jaren twintig eerder toegepast op de transportcoëfficiënten van een verdund gas – dit is een gas van dermate lage dichtheid dat alleen binaire botsingen optreden – dan op de toestandsvergelijking.

In 1933 en 1934 losten Uehling en Uhlenbeck de quantummechanische transportvergelijking op voor een verdund gas, een vergelijking die al was voorgesteld in 1928 door Nordheim[1b]. Zij verkregen uitdrukkingen voor de viscositeit η en het warmtegeleidingsvermogen λ, die afhingen van de intermoleculaire potentiaal. Deze quantummechanische transportvergelijking verschilde van de klassieke Boltzmannvergelijking in de Stoszzahl Ansatz, dat is de veronderstelling over het gemiddelde aantal binaire botsingen in een gas. Deze veronderstelling was op twee punten gewijzigd om met de quantummechanica in overeenstemming te zijn. Ten eerste was de klassieke botsingsdoorsnede voor twee moleculen vervangen door de quantummechanische botsingsdoorsnede, die het golfkarakter van de botsende moleculen in rekening brengt. Dit zogenaamde diffractie-effect wordt bepaald door

$$\lambda/\sigma \quad \text{waar} \quad \lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$$

evenredig is aan de De Broglie-golflengte van een molecule dat zich beweegt met de gemiddelde impuls $m\bar{v} \propto (mk_BT)^{1/2}$ en waar σ de afmeting (diameter) van een molecule is. Hierin is m de massa en $\bar{v}$ de gemiddelde snelheid van een molecule, k_B is de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur. Aangezien $\lambda \propto T^{-1/2}$ zullen diffractie-effecten belangrijk worden bij lage temperaturen. Verder is er een tweede quantummechanisch effect op de botsingsdoorsnede vanwege het feit dat gesymmetriseerde golffuncties moeten worden gebruikt voor de twee botsende moleculen: symmetrisch of anti-symmetrisch in de coördinaten van de moleculen naar gelang het gas Bose-Einstein

(B.E.) of Fermi-Dirac (F.D.) statistiek volgt.

Afgezien van dit twee-deeltjes statistiekeffect, is er ook een veel-deeltjes statistiekeffect. Dit effect houdt rekening met de bezetting door andere deeltjes van de toestand waarin de twee botsende moleculen zullen komen na de botsing. Indien namelijk de eindtoestand al bezet is, zal de waarschijnlijkheid dat de twee botsende deeltjes in deze toestand terecht komen toe(af)nemen als het gas B.E. (F.D.) statistiek volgt. Dit statistiekeffect wordt bepaald door de parameter $n\lambda^3$ waar n de deeltjesdichtheid is. Deze quantumstatistiekeffecten zullen dus belangrijk worden bij lage temperaturen en relatief hoge dichtheden, als

$$n\lambda^3 \approx (\lambda/a)^3 \gtrsim 1, \text{ waar } a \propto n^{-1/3}$$

de gemiddelde afstand tussen twee gasmoleculen is. Als $\lambda \gtrsim a$ is zullen de golfpakketjes, die naburige moleculen beschrijven, elkaar overlappen en aan de quantumstatistiek zal streng de hand gehouden worden.

De uitdrukking die Uehling en Uhlenbeck voor de viscositeit vonden was, afgezien van een voor ons onbelangrijke factor:

$$\eta(n, T) = \eta'_{\text{klass}}(T)\,[1 \pm n\lambda^3 \delta_\eta(T)]. \quad (1)$$

Het accent bij η_{klass} betekent dat bij de berekeningen van η'_{klass} de klassieke uitdrukking voor η met een quantummechanische botsingsdoorsnede gebruikt moet worden. Deze quantummechanische botsingsdoorsnede kan worden uitgedrukt in de quantummechanische fasen $\eta_l(k)$, die de botsing karakteriseren (voor een gegeven intermoleculair potentiaal) van twee deeltjes die een draai-impuls $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ en een kinetische energie van relatieve beweging $\hbar^2 k^2/m$ hebben. Hier is k het golfgetal dat met de relatieve beweging geassocieerd is. Deze fasen kunnen worden gevonden door oplossing van het quantummechanische twee-deeltjes probleem. Het +(−) teken in (1) is van toepassing als het gas B.E. (F.D.) statistiek volgt. In het midden van de jaren dertig waren de fasen en $\eta'_{\text{klass}}(T)$ alleen nog maar berekend voor het harde bollenmodel van moleculen en was niets bekend over meer realistische moleculaire modellen.

Voor ik doorga met mijn bespreking van de berekening van de transportcoëfficiënten bij lage temperaturen, waar de bovengenoemde quantumeffecten een rol zullen spelen, wil ik eerst iets zeggen over de invloed van de quantummechanica op de toestandsvergelijking van een gas[1a]. De theorie hiervoor is ontwikkeld in 1936-1937 door Uhlenbeck en Beth. Zij beschouwden de tweede viriaalcoëfficiënt, dat is de coëfficiënt die de afwijkingen van de ideale gaswet bepaalt, tengevolge van de wisselwerkingen tussen twee deeltjes. In Kamerlingh Onnes' viriaalontwikkeling voor de druk:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots, \quad (2)$$

is de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$ gegeven in de klassieke statistische mechanica door de uitdrukking:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty [e^{-V(r)/k_B T} - 1]\, r^2\, dr. \quad (3)$$

Hier is N het getal van Avogadro; V het volume van het gas en R de gasconstante. Het intermoleculaire potentiaalveld $V(r)$ is hier bolvormig verondersteld. Uhlenbeck en Beth generaliseerden deze klassieke uitdrukking tot de quantummechanica en vonden dat $B(T)$ uitgedrukt kon worden in de verstrooiingsfasen $\eta_l(k)$ en in de discrete energieniveaus van het potentiaalveld $V(r)$:

$$B(T) = B_{\text{id}}(T) - N\sqrt{2}\,\lambda^3 \sum_l (2l+1) \times \left[\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \exp\left[-\hbar^2 k^2/mk_B T\right] (d\eta_l/dk)\,dk + \sum_{\text{discr}} e^{-E_{\text{discr}}/k_B T}\right]. \quad (4)$$

Hier is $B_{\text{id}}(T) = \mp N\lambda^3/2^{5/2}$ de tweede viriaalcoëfficiënt voor een ideaal B.E. (−) of F.D. (+) gas; de som over l gaat voor B.E. (F.D.) statistiek over alleen even (oneven) waarden van l; de integratie over k is over alle waarden van de energie van de relatieve beweging $\hbar^2 k^2/m$ en de som $\sum_{\text{discr}}$ over alle discrete energieniveaus van $V(r)$, indien aanwezig. Beth en Uhlenbeck in 1937 en later Kahn en Uhlenbeck in 1938 gaven wel een uitvoerige discussie van (4), in het bijzonder over de afhankelijkheid van het gedrag van $B(T)$ bij zeer lage temperaturen van de fase $\eta_0(k)$, maar zij konden $B(T)$ niet uitrekenen. Uhlenbeck dacht in feite dat dit onmogelijk was voor een enigszins realistische intermoleculaire potentiaal.

Nu hadden De Boer en Michels in 1938 zo'n potentiaal afgeleid door de experimentele temperatuur afhankelijkheid van de tweede viriaalcoëfficiënt van helium boven 50 K met die van (3) te vergelijken. Zij namen aan dat $V(r)$ gekarakteriseerd kon worden door slechts twee parameters: een wisselwerkingsenergie en een lengte. Hoewel dit al eerder door Lennard-Jones was voorgesteld, waren het De Boer en Michels die de intermoleculaire wisselwerking tussen twee moleculen voor het eerst in de nu standaardvorm schreven (vergelijk figuur 1a):

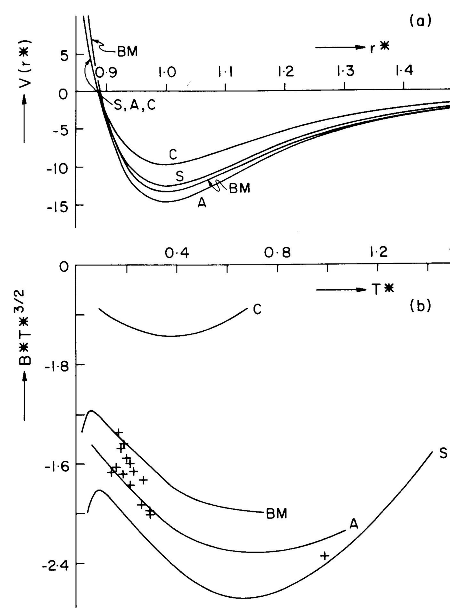


Fig. 1. (a) Een aantal intermoleculaire potentialen (S, A, C, BM) analoog aan (6) met dezelfde σ maar verschillende ε; BM is de De Boer-Michels-potentiaal; $r^* = r/\sigma$.
(b) $B^*T^{*3/2}$ ($B^* = B/N\sigma^3$, $T^* = kT/\epsilon$) als functie van T^* voor de potentialen S, A, C, BM; x is experiment.

$$V(r) = 4\epsilon\,[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (5)$$

In (5) is ϵ de diepte van de potentiaal, dat is $\epsilon = V(r_{\min})$ waar $r_{\min}$ volgt uit $(dV(r)/dr)_{r=r_{\min}} = 0$ en σ is de 'diameter' van het molecule dit is $V(\sigma) = 0$. Voor helium vonden De Boer en Michels $\epsilon = 14{,}03 \times 10^{-16}$ erg en $\sigma = 2{,}56$ Å en voor deze waarden van ϵ en σ wordt (5) de De Boer-Michels(BM)potentiaal genoemd.

Zoals al eerder gezegd, leek het onmogelijk om het quantummechanische verstrooiingsprobleem, dat is de Schrödingervergelijking van twee deeltjes, met een wisselwerkingspotentiaal (5) op te lossen en daaruit de fasen $\eta_l(k)$ te berekenen. Toch is dit net wat De Boer deed, ongetwijfeld gestimuleerd door zijn regelmatige bezoeken aan Utrecht, waar Uhlenbeck hoogleraar was en Kahn zijn student. Met wat bij hedendaagse standaarden uiterst primitieve rekenfaciliteiten genoemd moeten worden, loste De Boer Schrödingers vergelijking voor de BM-potentiaal numeriek op en bepaalde negen en twintig fasen $\eta_l(k)$: van $l = 0$ tot 6 en voor $k\sigma$ van 0,25 tot 4,00. Dit maakte een berekening van $B(T)$ alleen beneden temperaturen van 5 K mogelijk. Er is geen discreet niveau voor de BM-potentiaal, maar er is een virtueel niveau vlakbij nul, dat het gedrag van $B(T)$ bij zeer lage temperaturen bepaalt via het gedrag van $\eta_0(k)$ bij kleine k. De vergelijking met het experiment is gegeven in figuur 1b (de BM-kromme). Om de invloed van de quantummechanica te appreciëren moet men bedenken dat de klassieke waarde van $B^*T^{*3/2}$ bij $T^* = 0{,}3$ bijvoorbeeld, gelijk

aan −9 is! De quantummechanische theorie geeft de juiste orde van grootte en het juiste globale gedrag. Toch zullen de grote afhankelijkheid van $V(r)$ en daarom de essentiële beperkingen van de theorie, gezien de onbekendheid met de ware potentiaal, duidelijk zijn. Het is een bewijs van De Boers gezond oordeel dat hij hier altijd de nadruk op heeft gelegd en nooit geprobeerd heeft 'perfecte' overeenstemming met het experiment te krijgen. Toch liet dit werk duidelijk zien dat voor het juiste gas – helium in dit geval – quantumeffecten een belangrijke rol spelen bij lage temperaturen, zelfs voor zulke 'klassieke' macroscopische eigenschappen als de toestandsvergelijking.

Een van de meest belangrijke ontdekkingen van De Boer was een preciese formulering van wat het 'juiste gas' betekent. Ik zinspeel hier op de invoering van de quantummechanische parameter – of zoals hij nu algemeen wordt genoemd, de De Boer-parameter – en de quantummechanische wet van overeenstemmende toestanden. De klassieke wet van overeenstemmende toestanden van Van der Waals leerde dat als men de druk p, het volume V en de temperatuur T van een gas dimensieloos maakte door ze te delen door hun waarden p_c, V_c en T_c bij het kritieke punt, een universele toestandsvergelijking, geldig voor alle gassen, uit de Van der Waalse toestandsvergelijking volgt.

De Boer merkte nu allereerst op dat voor een intermoleculaire potentiaal van de vorm (5), die van slechts twee parameters ϵ en σ afhangt, óók een universele toestandsvergelijking geldt:

$$p^* = p^*(V^*, T^*), \tag{6}$$

waar $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, $V^* = V/N\sigma^3$ en $T^* = kT/\epsilon$. Dit volgt uit het feit dat in het algemeen de toestandsvergelijking van de vorm: $p = p(kT, N, V, m, \epsilon, \sigma)$ moet zijn. Construeert men nu uit ϵ en σ een grootheid van de dimensie van een druk: ϵ/σ^3 dan kan de dimensieloze druk p^* alleen nog maar een functie zijn van de dimensieloze grootheden V^* en T^*. In de quantummechanica echter treedt de Plancksc constante h op. Gezien de dimensie van h (energie x tijd), kan men nu een nieuwe dimensieloze constante construeren, die dus ook in de toestandsvergelijking kan voorkomen: $\Lambda^* = h/\sigma(m\epsilon)^{1/2}$. De toestandsvergelijking kan daarom in de quantummechanica de vorm hebben:

$$p^* = p^*(V^*, T^*, \Lambda^*), \tag{7}$$

en is dus *niet* meer universeel aangezien hij (parametrisch) afhangt van Λ^*. Hoe groter Λ^*, hoe lichter en kleiner het molecule en hoe zwakker de intermoleculaire wisselwerking, des te groter de afwijkingen van het klassieke gedrag zullen zijn. (7) is een voorbeeld van het quantummechanische principe van de corresponderende toestanden.

In 1948 pasten De Boer en Lunbeck een gegeneraliseerde vorm van dit quantummechanische principe van corresponderende toestanden toe op een groot aantal eigenschappen van een aantal stoffen. Anneke Sengers zal dit werk in meer detail bespreken, dus ik zal mij beperken tot één heel frappant voorbeeld. Door dit principe toe te passen op een aantal stoffen met toenemende waarden van Λ^* (Xe: $\Lambda^* = 0{,}064$; Kr: $\Lambda^* = 0{,}102$; Ar: $\Lambda^* = 0{,}187$; Ne: $\Lambda^* = 0{,}591$; H_2 : $\Lambda^* = 1{,}73$; He^4 : $\Lambda^* = 2{,}64$; He^3 : $\Lambda^* = 3{,}05$) konden De Boer en Lunbeck door extrapolatie de kritieke temperatuur en druk, de inwendige energie en dichtheid bij 0 K en de temperatuur afhankelijkheid van de dampdruk van He^3 voorspellen, een stof waarvan de thermodynamische eigenschappen toen nog niet bekend waren. De overeenstemming met later gedane experimenten was opvallend en de mensen in Amerika vroegen 'hoe krijgt hij het voor elkaar? '

Ik kom nu terug op de berekening van de transport coëfficiënten van een gas met de intermoleculaire potentiaal (5) bij lage temperaturen. In 1943 berekende De Boer de viscositeit η en het warmtegeleidingsvermogen λ, van gasvormig helium beneden 5 K met behulp van dezelfde fasen die hij had gebruikt in 1938 voor de tweede viriaal coëfficiënt.
De overeenstemming met het experiment was heel bevredigend. De berekeningen lieten zien dat de statistiekeffecten δ_η en analoog δ_λ erg klein waren behalve voor temperaturen beneden 1 K. Men kan zich afvragen of bij de tegenwoordige stand van experimenteren deze interessante veeldeeltjes effecten in η en λ niet gemeten zouden kunnen worden. De berekening van de tweede viriaal coëfficiënt en van η en λ van andere lichte gassen, zoals He^3 en para- en ortho-waterstof en hun mengsels zijn uitgevoerd door veel studenten van De Boer in de jaren veertig en vijftig. Vele interessante en vaak subtiele quantumeffecten ten gevolge van diffractie en (twee-deeltjes) symmetrie-effecten werden gevonden, die essentieel waren voor het begrijpen van de evenwichts- en transporteigenschappen van deze lichte gassen bij lage temperaturen.

Ik kom nu tot het tweede gedeelte van mijn artikel, namelijk het werk van De Boer aan de paar-verdelingsfunctie van een gas in evenwicht[1a]. De paar-verdelingsfunctie $\eta_2(r_1, r_2)$ geeft aan het gemiddelde aantal moleculeparen dat zich in een systeem op de plaatsen r_1 en r_2 bevindt.

In evenwicht hangt n_2 alleen af van de afstand $r_{12} = |r_1 - r_2|$, zodat dan $n_2(r_1, r_2) = n_2(r_{12})$. Voor een ideaal gas geldt $n_2(r) = n^2$, maar in een echt gas zal

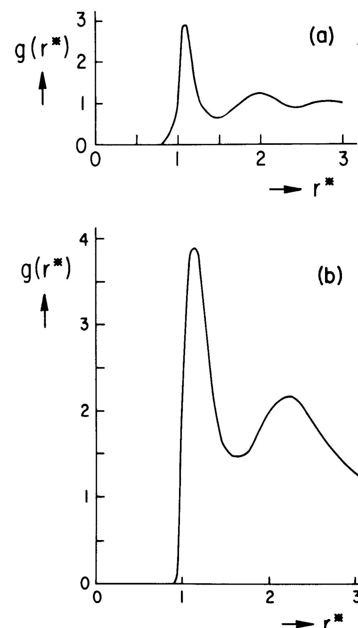


Fig. 2. (a) g(r) bepaald door fourierinversie uit röntgenexperimenten van kwik ($r^* = r/\sigma$, $\sigma = 2{,}98$ Å).
(b) g(r) berekend uit vergelijking (11), met de De Boer-Michels-potentiaal ($r^* = r/\sigma$).

$n_2(r)$ van de intermoleculaire potentiaal $V(r)$ afhangen en in het algemeen zal daarom:

$$n_2(r) = n^2 g(r), \tag{8}$$

zijn, waar $g(r)$ de radiële verdelingsfunctie is. Voor grote waarden van r, als de tweedeeltjes ver van elkaar zijn en hun wisselwerking verwaarloosd kan worden, nadert $g(r)$ tot 1. De $g(r)$-functie is ingevoerd door Ornstein en Zernike in 1914 in een theorie die poogde de kritische opalescentie, dat is de abnormaal grote lichtverstrooiing bij het kritieke punt, te verklaren. Ornstein en Zernike lieten zien dat voor grote waarden van r geldt:

$$g(r) - 1 \propto e^{-\kappa r}/r, \tag{9}$$

waarin κ omgekeerd evenredig aan de compressibiliteit van het gas is. Dus, bij nadering van het kritieke punt, als $\kappa \to 0$ krijgt $g(r) - 1$ een lange dracht, aangezien dan $g(r) - 1 \to 1/r$. Later, in 1927, hebben Zernike en Prins deze theorie toegepast op de röntgenverstrooiing van vloeistoffen. In 1932 lieten Debije en anderen zien hoe men door fourierinversie de $g(r)$ kon bepalen uit röntgenspectra en $g(r)$-krommen, zoals die in figuur 2a voor vloeibaar kwik werden verkregen. Hoewel een aantal primitieve moleculaire berekeningen van $g(r)$ gedaan waren, werd de eerste theoretische berekening van $g(r)$ op basis van de statistische mechanica uitgevoerd door Kirkwood in 1935. Kirkwood vond de volgende benaderde uitdrukking van de radiële verdelingsfunctie:

$$g(r_{12}) = \exp\left[-\beta V(r_{12}) + n\int dr_3 \left(e^{-\beta V(r_{13})} - 1\right)\left(e^{-\beta V(r_{23})} - 1\right)\right], \quad (10)$$

waar $\beta = 1/k_B T$ en r_{ij} de afstand tussen de moleculen i en j is. Hogere benaderingen konden slechts met grote moeite uitgerekend worden. Aan de andere kant hadden Uhlenbeck en Kahn in 1938 laten zien, hoe men op systematische wijze een dichtheidsontwikkeling van de thermodynamische eigenschappen van een gas kon verkrijgen op grond van een cluster ontwikkelingsmethode van Ursell. De Boer generaliseerde deze methode in 1939 en verkreeg zodoende een dichtheidsontwikkeling van de paar verdelingsfunctie. Hij vond:

$$g(r_{12}) = e^{-\beta V(r_{12})}\left[1 + n\int dr_3 \left(e^{-\beta V(r_{13})} - 1\right)\left(e^{-\beta V(r_{23})} - 1\right) + n^2 \ldots\right]. \quad (11)$$

In (11) heb ik alleen de eerste twee termen opgeschreven: De Boer gaf nog verschillende hogere-ordetermen. Voor lage dichtheden reduceert (10) zich tot (11). Vervolgens berekende De Boer met de BM-potentiaal numeriek $g(r)$ en verkreeg zo een kromme (vergelijk figuur 2b) die een analoge structuur had als de door fourierinversie van röntgenspectra gevonden kromme van figuur 2a. De Boer gaf een hele eenvoudige fysische afleiding van (10) en een hele interessante verklaring van het oscillerend gedrag van $g(r)$ die ik, helaas, vanwege plaatsgebrek hier niet kan reproduceren. Men kan ze echter in zijn dissertatie en in het klassieke overzichtsartikel over moleculaire verdelingsfuncties in de "Reports and Progress in Physics" van 1949 vinden. Dit artikel bevat veel materiaal dat oorspronkelijk in 1940 in zijn bijzonder fraai geschreven dissertatie was verschenen, maar dat, vanwege de oorlog, niet internationaal bekend was geworden. De Boers dichtheidsontwikkeling van de $g(r)$ was gedaan vóór het analoge werk van Mayer en Montroll in 1941 en hij gebruikte deze ontwikkeling vóór hen en vóór het veel uitgebreidere latere werk van Bird, Spotz en Hirschfelder in 1950, om voor het eerst de derde viriaal coëfficiënt $C(T)$ voor een realistische intermoleculaire potentiaal te berekenen.

Ik wil nu iets zeggen over de buitengewone wetenschappelijke activiteit die De Boer gedurende de oorlogsjaren ontplooide. Bijzonder interessant is allereerst zijn werk over de transporteigenschappen van verdunde meeratomige gassen. Hier generaliseerde hij de gewone Boltzmann-vergelijking voor één-atomige gassen tot meeratomige gassen, waarbij de inwendige vrijheidsgraden van de moleculen quantummechanisch behandeld moesten worden. Dit werk werd pas veel later, in 1964, gepubliceerd tesamen met het werk van Wang Chang en Uhlenbeck, die onafhankelijk van De Boer tot analoge resultaten waren gekomen. De publikatie geschiedde in volume 2 van de serie "Studies in Statistical Mechanics", waarvan De Boer en Uhlenbeck de oprichters waren.

Het is ook, geloof ik, de moeite waard te vermelden dat de Boer in deze tijd afgeleid heeft wat nu de B-B-G-K-Y-hiërarchie genoemd wordt naar Bogolubov, Born en Green, Kirkwood en Yvon; echter – typisch voor hem – heeft hij dit nooit gepubliceerd, omdat hij vond dat zolang men er niets mee *deed*, publiceren niet de moeite waard was. Verder rekende hij in een zeer redelijke benadering het *niet*-bolvormige potentiaalveld tussen twee waterstofmoleculen uit. Dit, of een analoog potentiaalveld, zou van nut kunnen zijn om de transportcoëfficiënten van niet-bolvormige moleculen te begrijpen, speciaal in een uitwendig magnetisch of elektrisch veld. Ik geloof dat als zulke potentialen werden gebruikt om de evenwichts-($B(T)$)- en transporteigenschappen (η, λ) van verdunde gassen bestaande uit niet-bolvormige moleculen uit te rekenen, men veel zou kunnen leren over de niet-bolvormigheid van zulke moleculen, bijvoorbeeld door de theoretische resultaten te vergelijken met de experimenten van Beenakker en Knaap[2]. Dit zou dan uiteindelijk kunnen leiden tot een begrijpen van de eigenschappen van niet-bolvormige moleculen, op basis van de intermoleculaire potentiaal dat nu alleen nog bestaat voor bolvormige moleculen.
Ik kom nu tot enige onderzoekingen die De Boer heeft gedaan met sommige van zijn studenten in de jaren vijftig.

Een onderzoek, dat mij persoonlijk na aan het hart ligt, kwam voort uit De Boers idee om een clusterontwikkeling te gebruiken voor een theorie van vloeistoffen. Hij paste dit idee toe op het celmodel van Lennard-Jones en Devonshire voor vloeistoffen. In dit model wordt verondersteld dat elke molecule zich altijd dichtbij één roosterpunt van een virtueel rooster in de vloeistof bevindt. Elke molecule beweegt zich, onafhankelijk van de andere moleculen, om zijn roosterpunt in een cel ter grootte van het volume per molecule en in een potentiaalveld dat bepaald wordt door de $(N-1)$ op hun roosterplaatsen geplaatste andere moleculen. Het idee van de Boers celclustertheorie van de vloeistof is om dit 'onafhankelijke molecule' model als eerste benadering van een systematische theorie te beschouwen. Als eerste correctie wordt dan genomen de beweging van twee moleculen in een dubbelcel (of een cluster van twee cellen), in het potentiaalveld van de $(N-2)$ op hun rooster geplaatste andere moleculen enz. Een motivering voor deze vloeistoftheorie was vloeibaar helium II, omdat de essentiële Bose-Einstein-statistiek in dit model ingevoerd kan worden door te eisen dat de golffunctie die de twee moleculen in een celcluster van twee cellen beschrijft, symmetrisch in de coördinaten van deze moleculen moet zijn. Merkwaardigerwijze is deze celcluster-theorie van de vloeistof, die het onderwerp van mijn dissertatie was[3], uiteindelijk noch op vloeibaar helium noch op gewone vloeistoffen toegepast, maar op vaste stoffen. Verleden jaar nog hebben Barker, Henderson en Abraham[4] een versie van deze theorie gebruikt om de vaste-stoflijn in het fasediagram van een twee-dimensionale vloeistof, met een intermoleculaire potentiaal van de vorm (5) te berekenen, ten einde aan te tonen dat, in tegenstelling tot recente theoretische voorspellingen[5], smelten in twee dimensies een gewone eerste orde fase-overgang is.

Andere interessante onderzoekingen waren die met Hijmans[6] over een orde-wanorde theorie van fase-overgangen en met Van Leeuwen en Groeneveld[7] over een nieuwe methode om de radiële verdelingsfunctie uit te rekenen. In dit laatste werk werd, wat nu de "hyper-netted chain" benadering wordt genoemd, ontwikkeld op een bijzonder fraaie en overzichtelijke manier. Deze methode, in combinatie met andere analoge benaderingsmethoden, hebben met behulp van moderne rekenmachines de berekening van de radiële verdelingsfuncties in verdichte vloeistoffen erg verbeterd.

Voor ik eindig met een discussie over een eigen onderzoek dat als een voortzetting of generalisatie beschouwd kan worden van De Boers werk over de $g(r)$-functie in evenwicht, wil ik eerst een paar persoonlijke woorden zeggen over De Boer en zijn werk zoals dit naar voren komt uit een studie van zijn publikaties en uit de ervaringen van een ex-student.

Laat ik allereerst zeggen dat De Boer 'een gelukkige hand' heeft, wat geen toeval is aangezien hij "very good sense and very sound judgement" heeft. Hij verstaat de kunst om zinvolle vereenvoudigende benaderingen te maken in moeilijke theoretische berekeningen, die dan bijna altijd tot goede overeenstemming met het experiment leiden. Hij heeft een uitzonderlijk 'plastisch' fysisch inzicht en – zoals duidelijk is uit zijn overzichtsartikelen – een heel duidelijke en gebalanceerde opvatting over wat het verband tussen de theorie en het experiment moet zijn. In additie tot zijn dissertatie is er een aantal overzichtsartikelen die, volgens mij, nog steeds zeer de moeite waard zijn om te lezen, zoals het al eerder vermelde artikel

in "Reports on Progress in Physics" en twee hoofdstukken in het standaard werk "Molecular Theory of Gases and Liquids" van Hirschfelder, Curtiss en Bird: één over de quantumtheorie van de toestandsvergelijking (hoofdstuk 6) en één over de quantumtheorie van de transportverschijnselen (hoofdstuk 10).

Door van het werk van Uhlenbeck en Kirkwood te behouden wat waardevol was en te combineren met wat nuttig was, heeft De Boer belangrijke bijdragen geleverd tot de ontwikkeling van de statistische mechanica in de jaren dertig, veertig en vijftig. Een duidelijk teken dat hij alom beschouwd werd als een van de leidende figuren in de statistische mechanica is dat Kirkwood, Mayer, Hirschfelder en Onsager hem hun studenten na hun promotie toestuurden. Ook herinner ik mij nog goed hoe geïmponeerd ik was op het internationale symposium "Transport Processes in Statistical Mechanics" dat in 1956 in Brussel gehouden werd. Alle grootmeesters van de statistische mechanica waren aanwezig: Onsager, De Mayers, Kirkwood, Uhlenbeck enz. Om een mij onbekende reden was De Boer niet aanwezig. De eerste morgen presenteerden Kirkwood en anderen hun afleidingen van de Boltzmann-vergelijking uit de grondslagen van de statistische mechanica. Gedurende de discussie werd Kirkwood heel intensief door iemand ondervraagd over enige stappen in zijn afleiding. Kirkwood werd meer en meer in een hoek gedreven totdat hij eindelijk, min of meer ten einde raad, zei dat hij de gewraakte stappen in zijn afleiding gebaseerd had op resultaten van De Boer. Deze opmerking van Kirkwood was duidelijk beslissend, want de ondervrager stopte onmiddellijk en de discussie kwam tot een abrupt einde.
Als student heeft mij misschien het meest beïnvloed, het voorbeeld dat De Boer stelde van wetenschappelijke eerlijkheid en integriteit. Iets werkelijk begrijpen, jezelf niets wijs te maken en vooral om 'achter de formules' te kijken om te zien wat zij fysisch betekenen en dit dan te kunnen zeggen 'met je vingers'. Dat was de boodschap die hij zijn studenten gaf, in het bijzonder, tijdens de Donderdagmiddag theoretische seminaria die, volgens mij, het belangrijkste onderdeel van de fysische opvoeding waren. Je niet laten imponeren door geleerde schijn maar, op misschien typisch nuchtere Hollandse wijze, te kijken wat de werkelijke inhoud is. Dit was voor een filosofisch georiënteerde en humanistisch geïnteresseerde student een moeilijke maar ontzaglijk waardevolle opvoeding.

Laat ik tot slot iets zeggen over enig recent werk dat ik met mijn student T.R. Kirkpatrick en met J.R. Dorfman[8] gedaan heb over de paar-verdelingsfunctie in een stationaire toestand van een gas of vloeistof die niet in evenwicht zijn. Dit werk kan gezien worden als een uitbreiding van De Boers werk over de paar-verdelingsfunctie in evenwicht tot het op één na eenvoudigste geval: de stationaire toestand. De stationaire toestand die wij in het bijzonder bestudeerd hebben is degene, die zich voordoet in de zogenaamde Rayleigh-Bénard-cel. In dit geval wordt een vloeistof (of gas) in een vat verwarmd, bijvoorbeeld van boven af, zodat er een constante warmtestroom door de vloeistof van boven naar beneden stroomt. Men kan zich nu afvragen wat de paar-verdelingsfunctie in een vloeistof in een dergelijke stationaire niet-evenwichtstoestand is. Deze vraag is, zelfs voor een verdund gas, veel moeilijker te beantwoorden dan in evenwicht, aangezien er in niet-evenwicht geen nuttig algemeen beginpunt is, zoals de ensemble theorie van Gibbs in evenwicht. Zelfs de oude vraag van Ehrenfest[9]: 'kan men bewijzen dat een irreversibel proces bij vaste uitwendige randvoorwaarden tot een unieke stationaire toestand zal naderen en kan men deze stationaire toestand op de een of andere wijze als de "relatief waarschijnlijkste" toestand karakteriseren en deze toestand dan kenmerken als het minimum van een of andere functie, die als generalisatie van de H-functie beschouwd kan worden?' is nog steeds niet beantwoord. Ik kan hier niet op de berekeningen die wij gedaan hebben ingaan. Ik wil alleen zeggen dat wij de paar-verdelingsfunctie voor een verdund gas op basis van kinetische theorie via een uitbreiding van de Boltzmann-vergelijking en voor een vloeistof via een uitbreiding van de hydrodynamische vergelijkingen hebben berekend. Soortgelijke berekeningen zijn uitgevoerd door Van der Zwan, Bedeaux en Mazur[10] en anderen. De paar-verdelingsfunctie $n_2(r_1, r_2)$ is nu niet meer, zoals in evenwicht, bolsymmetrisch maar hangt af van r_1 en r_2. In het bijzonder hangt $n_2(r_1, r_2)$ af van de oriëntatie van $r_1 - r_2$ ten opzichte van de richting van de warmtestroom. Deze asymmetrie van de paar-verdelingsfunctie zal te voorschijn komen in de lichtverstrooiing en heel recent zijn enige van de theoretische voorspelde effecten, die afwijkingen van de verstrooiing in evenwicht betreffen, experimenteel gezien[11]. Een nog moeilijkere maar ook interessantere vraag is wat de paar-verdelingsfunctie – en de lichtverstrooiing – is als de vloeistof van *onderen* af verwarmd wordt. In dat geval treedt vanwege de zwaartekracht, bij toenemend temperatuurverschil tussen beneden- en bovenwand van het vat, abrupt een instabiliteit op, waar het karakter van de stationaire toestand van de vloeistof verandert van een rustende tot een bewegende vloeistof, dat wil zeggen bij 'te grote' temperatuurverschillen treedt convectie in de vloeistof op. Dicht bij deze instabiliteit vertoont de paar-verdelingsfunctie een analoge lange dracht als bij het kritieke punt in evenwicht (vergelijk (9)). Deze lange dracht van de paar-verdelingsfunctie bij een instabiliteit zal tot een analogon van de kritieke opalescentie in evenwicht leiden, hoewel de fysische oorzaak van de lange dracht hier een geheel andere is dan in evenwicht. Deze 'instabiliteits-opalescentie' kan in principe aan de verstrooiing van de elektromagnetische golven gezien worden. De golflengte, nodig om dit verschijnsel waar te nemen, ligt echter niet in het zichtbare gebied, zoals in evenwicht, maar in het microgolven gebied, zodat wellicht andere experimenteertechnieken gebruikt zullen moeten worden.

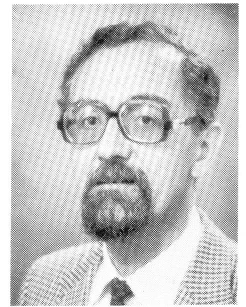
Dit is alles wat ik over dit recente werk wil zeggen. Het is een eerste poging om De Boers werk over de paar-verdelingsfunctie in evenwicht tot niet-evenwicht te generaliseren. De oplossing van dit probleem bevindt zich nog in een rudimentair stadium en de resultaten, die tot nu toe verkregen zijn, zijn zeker niet zo klassiek als die De Boer verkreeg in 'evenwicht. Denkende aan al het werk van De Boer dat ik hier genoemd heb, voel ik mij in eenzelfde situatie als Hajo Meijer vele jaren geleden was. Casimir had toen Hajo gevraagd om alle publikaties van De Boer te verzamelen en samen te vatten ter voorbereiding, naar ik aanneem, op De Boers verkiezing tot lid van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen. Toen Hajo zijn rapport aan Casimir gaf, vroeg deze: 'ben je niet geïmponeerd?', waarop Hajo – net als ik nu – antwoordde: 'ja, heel erg'.

Referenties

1. In plaats van een lange lijst van alle hier aangehaalde publikaties van De Boer, geef ik een paar standaard referenties:
a. J. de Boer: *Contribution to the Theory of Compressed Gases*. Dissertatie, Amsterdam (1940); *Molecular Distribution and Equation of State*. In: Reports on Progress in Physics **12** (1949) 305; met R. Byron Bird in: J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Byron Bird: The Molecular Theory of Gases and Liquids. *The Quantum Theory and the Equation of State*. hfst. 6;
b. *The Quantum Theory and Transport Phenomena*. Ibid, hfst. 10.
2. J.J.M. Beenakker en H.F.P. Knaap: N.T.v.N. **A 46** (1980) 151.
3. E.G.D. Cohen: *On the Theory of the Liquid State*. Dissertatie, Amsterdam (1957).
4. J.A. Barker, D. Henderson en F.F. Abraham: Physica **106A** (1981) 226.
5. D.R. Nelson: Fundamental Problems in Statistical Mechanics V (1980) 53.
6. J. Hijmans: *An approximation method for Order-Disorder Problems*. Dissertatie, Amsterdam (1956).
7. J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, en J. de Boer: Physica **25** (1959) 792; J. de Boer, J.M.J. van Leeuwen en J. Groeneveld: Physica **30** (1964) 2265.
8. T. Kirkpatrick, E.G.D. Cohen en J.R. Dorfman: Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 472; T. Kirkpatrick en E.G.D. Cohen: Phys. Lett. **78A** (1980) 350.
9. P. en T. Ehrenfest: *Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung* (1912). In: P. Ehrenfest, Collected Scientific Papers (1959) p. 292.
10. G. van der Zwan, D. Bedeaux en P. Mazur: Physica **107A** (1981) 491.
11. D. Beyssens, Y. Garrabos en G. Salczer: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 403.

Recente ontwikkelingen in de theorie van de Boltzmann-vergelijking

M.H. Ernst



Prof. dr. M.H. Ernst (46) studeerde natuurkunde aan de Universiteit van Amsterdam. Zijn promotieonderzoek werd onder leiding van prof. dr. E.G.D. Cohen uitgevoerd, deels op het Instituut voor Theoretische Fysica te Amsterdam, deels op Rockefeller University in New York. Hij promoveerde in 1965 bij prof. dr. J. de Boer. Vervolgens was hij verbonden aan het National Bureau of Standards te Washington, de University of Maryland en de Katholieke Universiteit van Nijmegen. In 1972 werd hij benoemd tot lector in de theoretische natuurkunde aan de Rijksuniversiteit van Utrecht, waar hij nog steeds werkzaam is. Door de jaren heen richtte zijn belangstelling zich vooral op de niet-evenwicht statistische mechanica: transporteigenschappen in gassen en vloeistoffen, fluctuatieverschijnselen, korte en lange tijdsgedrag van correlatiefuncties. Gedurende de laatste jaren heeft hij veel gewerkt aan exacte oplossingen van de Boltzmann-vergelijking.

De Boltzmann-vergelijking, het fundament van de kinetische gastheorie, is ruim een eeuw oud, en veelvuldig door fysici en mathematen bestudeerd, toegepast en gegeneraliseerd. Zodra niet-lineaire effecten (schokgolven, relaxatieverschijnselen van hoogenergetische deeltjes, en dergelijke) een rol gaan spelen, zijn vele vragen niet te beantwoorden met de nu beschikbare kennis. Door de complexe structuur van de botsingsterm zijn er praktisch geen exacte oplossingen van deze niet-lineaire vergelijking bekend. Het is daarom van het grootste belang vereenvoudigde modellen te bestuderen waarmee de gerezen vragen beantwoord kunnen worden. Door puur toeval, naar het schijnt, is in 1971 door Bobylev, Krook en Wu een speciale exacte oplossing van de Boltzmann-vergelijking voor een bepaald geval gevonden. Deze oplossing heeft betrekking op een ruimtelijk homogeen gas van Maxwell-moleculen en heeft bovendien een heel eenvoudige structuur. Krook en Wu uitten het vermoeden dat deze speciale oplossing een fundamentele rol zou kunnen spelen in de beschrijving van de gang naar evenwicht. Tengevolge hiervan ontstond een enorme opleving in de belangstelling voor exact oplosbare modellen, die tot interessante resultaten geleid hebben. Over deze speciale oplossing, over het vermoeden en de daaruit voortvloeiende ontwikkelingen wordt hier verslag gedaan.

In 1872 stelde Boltzmann[1] zijn welbekende niet-lineaire integro-differentiaal vergelijking op. Deze nog steeds meest fundamentele vergelijking in de kinetische theorie van verdunde gassen[2] beschrijft de tijdsevolutie van de ééndeeltjes-verdelingsfunctie $f(\underset{\sim}{v},\underset{\sim}{r},t)$ onder invloed van binaire botsingen tussen de deeltjes in het gas, en luidt in zijn meest gebruikelijke vorm:

$$\partial_t f + \underset{\sim}{v}\cdot\underset{\sim}{\nabla} f =$$

$$= \int d\underset{\sim}{v}_1 \int d\hat{n}\, gI(g,\chi)\,[f'f'_1 - ff_1].$$

Hier is $f\,d\underset{\sim}{v}\,d\underset{\sim}{r}$ het aantal deeltjes in het volume-elementje $d\underset{\sim}{v}\,d\underset{\sim}{r}$ ten tijde t, $d\hat{n} = \sin\chi\, d\chi\, d\phi$ de infinitesimale ruimtehoek en $\hat{n}$ een éénheidsvector in de verstrooiingsrichting. Verder is $f'_1 = f(\underset{\sim}{v}'_1, \underset{\sim}{r}, t)$ enz. De snelheden $(\underset{\sim}{v}', \underset{\sim}{v}'_1)$ na de botsing:

$$\underset{\sim}{v}' = \underset{\sim}{G} + \tfrac{1}{2} g\hat{n}$$

$$\underset{\sim}{v}'_1 = \underset{\sim}{G} - \tfrac{1}{2} g\hat{n}$$

gehoorzamen de behoudswetten van energie en impuls met $G = \frac{1}{2}(\underset{\sim}{v} + \underset{\sim}{v}_1)$.

In de structuur van de botsingsterm uit de Boltzmann-vergelijking (B.V.) is het meest essentiële element de Stosszahlansatz. Deze zegt dat de kans op een binaire botsing evenredig is met het produkt van de één-deeltjes-verdelingsfuncties van de botsende deeltjes. De botsingsterm bevat de differentiële werkzame doorsnede $I(g,\chi)$ waarin $g = |\underset{\sim}{v} - \underset{\sim}{v}_1|$ de relatieve snelheid en χ de verstrooiingshoek is. In geval het gas ruimtelijk homogeen is, ontbreekt de gradiënt term $\underset{\sim}{\nabla} f$ in de B.V. Het totale aantal deeltjes N en de totale kinetische energie $\frac{3}{2} NkT$ zijn dan behouden grootheden. We meten nu snelheden in eenheden $\sqrt{kT}$. De uiteindelijke evenwichtsverdeling $f(v,\infty)$ is de Maxwellse snelheidsverdeling $\sim \exp(-v^2/2)$. Kennen we eenmaal f als functie van snelheid, plaats en tijd voor gegeven begin- en randvoorwaarden, dan hebben we een praktisch volledige beschrijving van de gang naar evenwicht zowel in ruimtelijk homogene gassen (relaxatieprocessen), als ook in ruimtelijk inhomogene gassen (hydrodynamica, transporteigenschappen, schokgolven).

Helaas is de oplossing voor algemene intermoleculaire krachten niet bekend. De moeilijkheid hierbij is vooral de ingewikkelde structuur van de botsingsterm, die kwadratisch is in f.
Wegens het ontbreken van exacte oplossingen is het van groot belang vereenvoudigde modellen voor de niet-lineaire B.V. te bestuderen. Een vereiste is enerzijds dat de essentiële structuur met belangrijke eigenschappen bewaard blijft, zoals behoudswetten en H-theorema. Anderzijds moet het mogelijk zijn de algemene oplossing, of althans speciale oplossingen, te vinden.

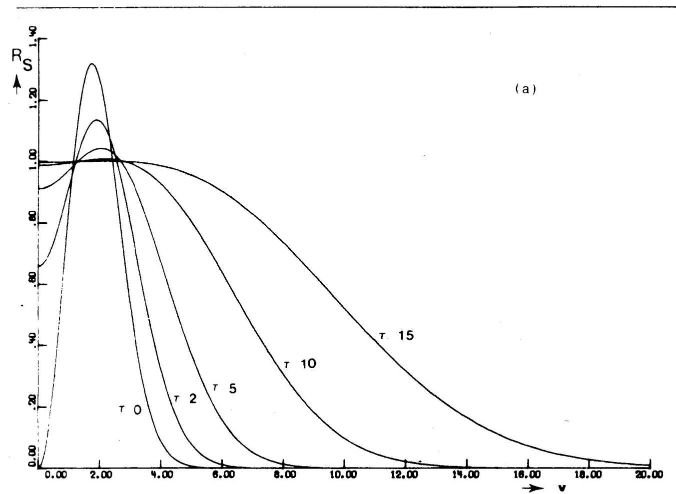
De recente ontwikkelingen[3] rond de niet-lineaire B.V. zullen we illustreren aan de hand van twee typische voorbeelden: *Maxwell-moleculen en super-harde deeltjes.* Beide zijn modellen met een continue snelheidsvariabele. Ook beperken we ons tot ruimtelijk uniforme systemen gekenmerkt door relaxatieprocessen.

Maxwell moleculen
De complexe structuur van de botsingsterm in de B.V. wordt mede bepaald door de botsingsfrequentie $gI(g,\chi)$. Indien de deeltjes elkaar afstoten met een kracht evenredig met r^{-s} (r is hun onderlinge afstand) dan is $gI(g,\chi)$ onafhankelijk van de snelheid als de exponent $s = 5$. Dergelijke deeltjes worden Maxwell-moleculen genoemd. In feite is de χ-afhankelijkheid van de botsingsfrequentie niet essentieël voor onze beschouwingen. Reden waarom we isotrope verstrooiing aannemen (dit is een mathematisch model; er bestaan immers geen deeltjes met een constante waarde voor $gI(g,\chi)$). Door nu tijden te meten in eenheden τ_0 – de gemiddelde vrije tijd tussen twee botsingen – neemt de B.V. voor het ruimtelijk homogene geval de vorm aan:

$$\partial_t f = \int d\underset{\sim}{v}_1 \int \frac{d\hat{n}}{4\pi}\,[f'f'_1 - ff_1],$$

terwijl voor $(\underset{\sim}{v}', \underset{\sim}{v}'_1)$ de standaardrelaties gelden. Aan de hand van deze vergelijking kunnen we enige recente ontwikkelingen toelichten.

BKW-mode
In 1976, ongeveer 100 jaar na Boltzmann en Maxwell, ontdekken Bobylev[4], en



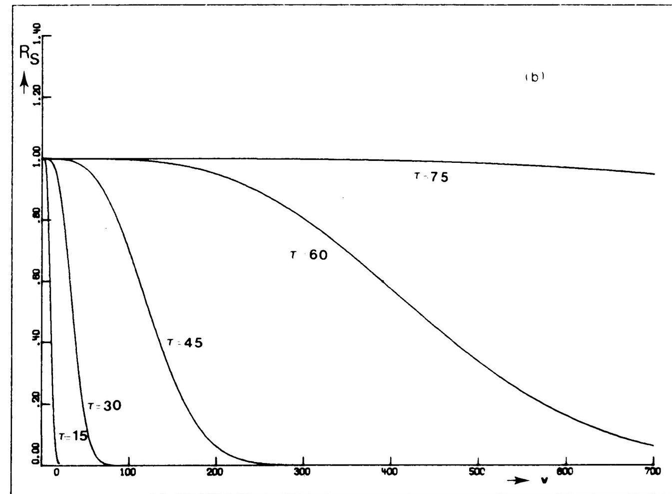


Fig. 1. De BKW-oplossing $R_s(v, t) = f_s(v, t)/f(v, \infty)$ voor Maxwell-moleculen als functie van v voor verschillende tijden met $\tau = \lambda(t-t_0)$.

Krook en Wu[5] een speciale oplossing van de B.V. voor Maxwell-moleculen. Deze oplossing – naar hun vinders BKW-mode genoemd – luidde een reveille in voor de belangstelling in exacte oplossingen van de B.V. Sinds 1978 zijn reeds een 60-tal publikaties over dit onderwerp in de literatuur verschenen, waarvoor we verwijzen naar een recent overzichtsartikel[3] De belangstelling werd nog extra geprikkeld doordat Krook en Wu een vermoeden formuleerden over de mogelijk fundamentele betekenis van deze oplossing, waarover straks meer.

De BKW-mode $f_s(v, t)$ heeft een zeer eenvoudige structuur:

$$f_s(v, t) = \frac{e^{-v^2/2\alpha}}{(2\pi\alpha)^{3/2}} (A + v^2 B).$$

Hierin zijn A en B positieve constanten, die met behulp van deeltjes- en energiebehoud uit te drukken zijn in α, waarbij

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\lambda(t - t_0)].$$

Verder is λ een eigenwaarde, die voor ons model gelijk is aan 1/6. Door substitutie in de bovenstaande B.V. is de oplossing rechtstreeks te verifiëren. Hij geldt ook voor echte Maxwell-moleculen, waarbij λ een gewogen hoekgemiddelde is van de werkzame doorsnede.

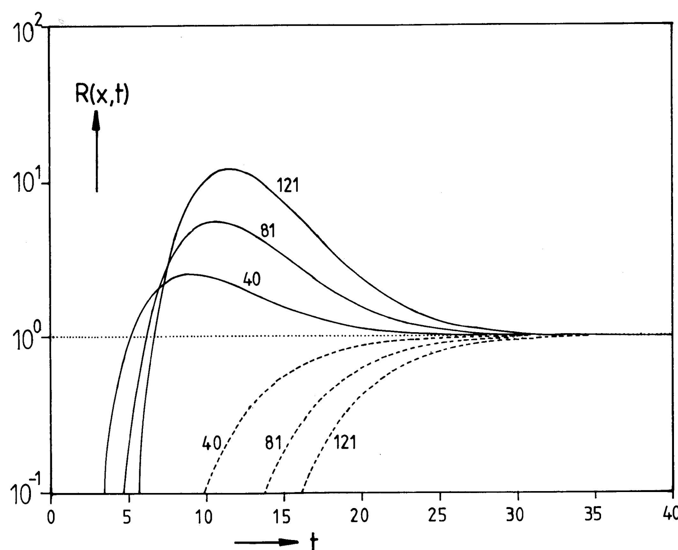
De BKW-mode bevat slechts één willekeurige constante, de fase t_0, die een klasse van begintoestanden karakteriseert. Meer details zijn te zien in figuur 1, waar de verhouding $R_s(v, t) = f_s(v, t) / f(v, \infty)$ is uitgezet als functie van v voor verschillende tijden. Voor grote tijden nadert $R_s(v, t)$ naar de evenwichtsoplossing $R(v, \infty) = 1$, waarbij vooral opvalt de extreem langzame (niet-uniforme) nadering tot evenwicht bij hoge snelheden.

Vermoeden van Krook en Wu

We bekijken een beginverdeling $R(v, 0)$, waar de hoge-energiestaart nog aan ontbreekt, dat wil zeggen dat $R(v, 0)$ voor grote v sneller naar nul gaat dan een Maxwell-verdeling. Dit is bijv. het geval voor de beginverdeling in de BKW-mode. De vraag is nu op welke manier de Maxwellse staartverdeling uiteindelijk tot stand komt. Dit is bijvoorbeeld van belang voor chemische en nucleaire reacties in gassen, die alleen boven een bepaalde (hoge) drempelwaarde plaatsvinden. Krook en Wu denken met name aan kernfusie, waar slechts een paar botsingen tussen hoogenergetische deeltjes nodig zijn om de reactie op gang te brengen. Extreem kleine concentraties kunnen dus van belang zijn. Zij speculeren nu dat een willekeurige begintoestand zonder hoge-energiestaart *eerst* relaxeert naar een toestand welke in essentie voorgesteld kan worden door de BKW-mode. Het daarop volgende stadium in de tijdsontwikkeling wordt in essentie beschreven door de BKW-mode met een geschikt gekozen fase t_0. Een wat exactere formulering luidt: bij geschikt gekozen parameter t_0 bestaat een t_1 zodanig dat voor alle $t > t_1$ geldt dat $|R(v, t) - R_s(v, t)| < \epsilon$, uniform in v.

Is dit vermoeden waar? De eerste studies hierover zijn gemaakt door Tjon en Wu[6, 7] door het *numeriek* oplossen van de B.V. voor een model van deeltjes met twee translatie-vrijheidsgraden, dat nauw samenhangt met het hierboven besproken Maxwell-model met isotrope verstrooiïng. Typische resultaten zijn te zien in figuur 2, waar de verhouding $R(x, t) = f(v, t)/f(v, \infty)$ te zien is als functie van t bij verschillende waarden van de energie $x = \frac{1}{2}v^2$. Energieën wòrden hier gemeten in eenheden kT. Twee begintoestanden, beide zonder hoge-energiestaart, vervallen bij hoge energieën op verschillende wijze. De ene vervalswijze (stippellijnen) is kwalitatief in overeenstemming met de BKW-mode. In figuur 1 zien we immers dat de BKW-mode, bij voldoende hoge energie, de evenwichtsverdeling altijd van de onderkant nadert. De vervalswijze van de

Fig. 2. De numerieke oplossing[7] $R(x, t) = f(v, t)/f(v, \infty)$ van een model-B. V. als functie van t bij verschillende energieën $x = \frac{1}{2}v^2$. Iedere beginverdeling bestaat uit twee deltapieken: voor de stippellijnen staan deze op x = 0,4 en 2,0; voor de getrokken lijnen op x = 0,4 en 3,6.



andere begintoestand (getrokken lijnen) is kwalitatief verschillend van de BKW-mode: de aanvankelijk lege staart wordt zeer snel bevolkt, en de bezetting schiet over de uiteindelijke evenwichtswaarde heen. *Er ontstaat een tijdelijke overbevolking van hoge-energietoestanden*, soms een factor 10 groter dan de uiteindelijke evenwichtswaarde. Dit kan weer van belang zijn in chemische en nucleaire reacties met een bepaalde activeringsenergie. In die tijdelijke overbezetting zullen reactiesnelheden aanzienlijk groter zijn dan schattingen gebaseerd op de Maxwellse snelheidsverdeling.
Het laatste relaxatieproces is niet noodzakelijkerwijs in tegenspraak met het vermoeden van Krook en Wu. De mogelijkheid bestaat dat voor dit model het stadium van nadering tot de BKW-mode langer duurt dan $30\,\tau_0$. In dat geval laat figuur 2 zien dat het vermoeden triviaal waar is voor x-waarden tot ongeveer 100 maal de thermische energie, omdat R en R_s praktisch de evenwichtswaarde 1 bereikt hebben binnen een tijd van $30\,\tau_0$.
Hoe de relaxatie verloopt bij veel hogere x-waarden is nog steeds een open vraag. Echter, ook al zou het vermoeden juist zijn, toch zijn de hier gevonden concentraties $e^{-100} \simeq 10^{-45}$ te klein om van enig praktisch nut te zijn. Daarbij dient wel opgemerkt te worden dat het juist in niet-lineaire vergelijkingen moeilijk schatten is in hoeverre de keuze van het model (aantal translatie-vrijheidsgraden, botsingsfrequentie) de grootte-orde van de relevante energiewaarden kwalitatief kan wijzigen. Er bestaan verschillende *analytische* argumenten tegen de geldigheid van het vermoeden. Deze zijn gebaseerd op de eerste paar termen in de Sonine-reeksen voor de verdelingsfunctie (zie hierna), en lenen zich derhalve niet tot uitspraken over het gedrag van de verdelingsfunctie bij willekeurig hoge energiewaarden.
Samenvattend kan gezegd worden dat de speciale BKW-oplossing voor Maxwell-moleculen van weinig praktisch belang lijkt voor de beschrijving van de algemene gang naar evenwicht zelfs bij relatief hoge energieën. Tot nu toe ontbreken echter een rigoreus bewijs vóór en onomstotelijke argumenten tegen de geldigheid van het vermoeden.

Expansies in Sonine-Polynomen
Voor het gemak beperken we de discussie verder tot isotrope verdelingen, alleen afhankelijk van $v = |\underset{\sim}{v}|$. Een verdeling kan, behalve door $f(v, t)$ zelf, ook beschreven worden door zijn reeks momenten. Nu is het in het algemeen niet mogelijk uit de B.V. een stelsel (niet-lineaire) bewegingsvergelijkingen voor deze momenten af te leiden, die uitsluitend de momenten zelf bevatten.
Voor Maxwell-moleculen is dit echter wel het geval, en het speciale er van is dat de vergelijking voor het n-de moment alleen de momenten 0 tot en met n bevat. De momentenvergelijkingen zijn dus successief oplosbaar, zoals in 1956 door Truesdell gevonden is[8].
Soortgelijke resultaten, eveneens in het geval van Maxwell-moleculen, zijn in de laatste jaren ook verkregen[3] voor de zogenaamde Sonine-momenten $c_n(t)$, gedefinieerd als de coëfficiënten in de reeksontwikkeling:

$$f(v, t) = f(v, \infty) \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t)\, S_n(v).$$

De Sonine-polynomen $S_n(v)$ vormen een stelsel orthogonale polynomen, waarvan de precieze vorm hier niet ter zake doet. Wegens deeltjes- en energiebehoud is verder $c_0 = 1$ en $c_1 = 0$. Ter illustratie geven we de bewegingsvergelijkingen voor de Sonine-momenten van bovenstaand Maxwell-model met isotrope verstrooiing. Deze luiden:

$$\dot{c}_n + c_n = (n+1)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} c_k\, c_{n-k}.$$

Alle c_n's zijn in principe uit te rekenen voor willekeurig grote n, en daarmee is ook de verdelingsfunctie zelf bepaalbaar. Zijn we alleen geïnteresseerd in de verdeling van energieën tot bijvoorbeeld 15 kT, dan kan een hoge nauwkeurigheid voor $f(v, t)$ bereikt worden door de Sonine-reeks af te breken bij, zeg, $n = 18$. Het aantal termen dat bijdraagt tot c_{18} is 88. Voor een redelijk nauwkeurige weergave van relaxatieprocessen in de hoge-energiestaart van de verdeling zou n echter zeer groot moeten zijn, bijvoorbeeld $n = 10^4$. Dit is ver boven de capaciteit van de tegenwoordige rekenmachines. De reden is dat het aantal termen, dat bijdraagt tot c_n, zeer sterk toeneemt met stijgende n ten gevolge van de niet-lineariteit in het rechterlid van de c_n-vergelijking. Dit aantal is bijvoorbeeld voor $n = 10^4$ reeds van de orde 10^{28}.

Inmiddels zijn er voor vele *Maxwell-achtige modellen* oplossingen van de niet-lineaire B.V. verkregen *in de vorm van reeksontwikkelingen* in orthogonale polynomen. Oplossingen *in gesloten vorm* zijn echter niet bekend voor dergelijke modellen, behalve de reeds besproken BKW-mode $f_s(v, t)$ en de Maxwell-verdeling $f(v, \infty)$.
Dit is wel het geval voor een speciaal model van super-harde deeltjes, dat we bespreken in het resterende deel van dit artikel. Analytische oplossingen zijn van het grootste gewicht omdat ze antwoorden kunnen geven – al is het slechts voor een speciaal model – op de boven gerezen vragen en problemen: relaxatieprocessen bij alle mogelijke energieën; niet-uniformiteiten in de nadering tot evenwicht; de energie-afhankelijkheid van de bijbehorende karakteristieke tijden; tijdelijke overbezettingen van hoge-energietoestanden enz.

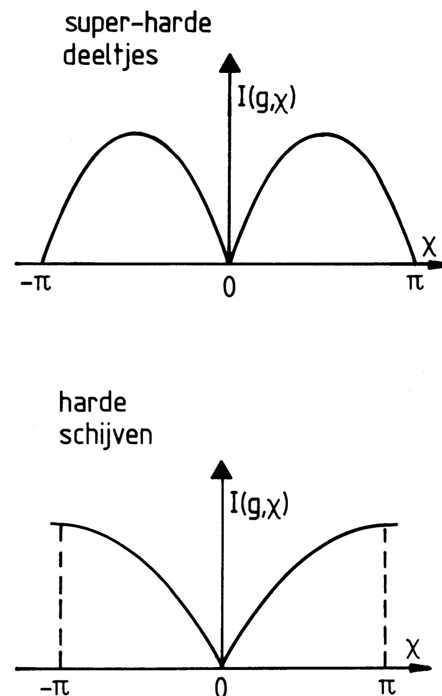


Fig. 3. Hoekafhankelijkheid van de werkzame doorsnede $I(g, \chi)$ voor twee tweedimensionale modellen.

Super-harde deeltjes
De essentie van het model van super-harde deeltjes, ingevoerd door Hendriks en schrijver dezes[9], is dat de deeltjes bewegen in een plat vlak en dat hun botsingen beschreven worden door de werkzame doorsnede $I(g, \chi) \sim g\, |\sin \chi|$.
In binaire botsingen zijn energie en impuls behouden. Ook laat figuur 3 zien dat de hoekafhankelijkheid van de werkzame doorsnede voor dit model analoog is aan die voor harde schijven. De kwalificatie *super-hard* is ontleed aan de eigenschap dat $I(g, \chi)$ lineair *toeneemt met g*. Bij *harde* bollen en schijven is $I(g, \chi)$ *onafhankelijk van g*. Bij *zachtere interacties*, zoals voor Maxwell-moleculen, *neemt $I(g, \chi)$ af met g.*

Een nadeel van het model is dat $I(g, \chi)$ te snel toeneemt met g. Dit is geen realistische eigenschap van intermoleculaire wisselwerkingen. Omdat het verstrooiingsmechanisme te efficiënt is bij hoge energieën, zijn de typische relaxatietijden bij die energieën in het algemeen te kort.
Beperken we ons weer tot isotrope snelheidsverdelingen, dan kan de niet-lineaire B.V. voor dit model in gesloten vorm worden opgelost voor algemene beginvoorwaarden. Om de algemene oplossing te vinden is het beter over te gaan op de energie-verdelingsfunctie $F(x, t)$, gedefinieerd door de relatie $f(v, t)\, 2\pi v\, dv = F(x, t)\, dx$. Hierin is $x = \frac{1}{2} v^2$ de energie, gemeten in eenheden kT. Als we verder het totale aantal deeltjes en de totale energie op 1 normeren, kan de B.V. voor dit model geschreven worden als:

$$(\partial_t + x + 1)\, F(x) = \int_0^\infty \mathrm{d}u \int_0^u \mathrm{d}y\, F(y)\, F(u-y).$$

Deze vergelijking kan herleid worden tot een niet-lineaire partiële differentiaalvergelijking van eerste orde, die oplosbaar is, zodat alle gewenste informatie berekend kan worden. Allereerst een eenvoudig voorbeeld[9] van een beginverdeling, die een superpositie is van twee Maxwell-verdelingen $\exp[-x/T_i(0)]$ met verschillende temperatuur $T_i(0)$ $(i = 1,2)$ met $T_1(0) + T_2(0) > 1$ en $T_2(0) < 1$. De verdelingsfunctie behoudt deze vorm in de loop van de tijd:

$$F(x,t) = \sum_i a_i(t) \exp[-x/T_i(t)].$$

De $a_i(t)$'s hangen af van $T_1(t)$ en $T_2(t)$, die zelf bepaald worden als wortels uit een vierkantsvergelijking met bekende tijdafhankelijke coëfficiënten. Voor grote t nadert $F(x,t)$ naar de Maxwell-verdeling $F(x,\infty) = e^{-x}$, doordat $T_1(t)$ naar 1 nadert, en $T_2(t)$ omgekeerd evenredig met t afneemt.
In dit voorbeeld zijn twee kwalitatief verschillende gevallen te onderscheiden: Als $T_1(0) < 1$, dan is op $t = 0$ de hoge-energiestaart dun bevolkt en gedraagt $R(x,t)$ zich kwalitatief als in figuur 1. De tijdschalen zijn echter korter. Als daarentegen $T_1(0) > 1$, dan hebben we op $t = 0$ een overbevolkte staartverdeling en $R(x,t)$ zal voor grote energieën van de bovenkant naar 1 naderen.
Tenslotte bespreken we nog hoe een willekeurige begintoestand tot evenwicht nadert. Voor voldoend grote x en t geldt:

$$R(x,t) \equiv e^x F(x,t) \simeq e^{xc(t)},$$

waarin $c(t)$ samenhangt met het tweede moment van de energieverdelingsfunctie, volgens $c(t) = \frac{1}{2} < x^2 > - 1$. In dit model kan $c(t)$ expliciet berekend worden, en wordt voor grote t van de orde e^{-t}. De coëfficiënt $c(t)$ kan n nulpunten ($n = 0, 1, 2 \ldots$) hebben, afhankelijk van de gegeven beginverdeling. De verdelingsfunctie zelf zal dan n maal ($n = 0, 1, 2 \ldots$) met afnemende amplitude om zijn evenwichtswaarde oscilleren, zoals geschetst in figuur 4 voor $n = 2$. Het grote x-t-gedrag is hier dus geheel verschillend van dat in de BKW-mode.

Niet-uniformiteiten
De verdelingsfunctie nadert niet-uniform tot de Maxwell-verdeling. Dit manifesteert zich door een toename van karakteristieke tijden in hogere energieën. Voor lagere energieën, tot enige malen kT, is de typische relaxatietijd natuurlijk de vrije-weglengte τ_0. De toename van de karakteristieke tijden is als volgt in te zien.

Na een binaire botsing is de totale energie van de twee beschouwde deeltjes in het gunstigste geval geconcentreerd op één. Stel, de staart van de verdeling is aanvankelijk onbezet boven een zekere grenswaarde, dan kan de grenswaarde hoogstens verdubbelen na iedere gunstige botsing. Er zijn dus vele botsingstijden τ_0 nodig om energiewaarden te bereiken, die ver boven de initiële grenswaarde liggen.
Voor Maxwell-moleculen kunnen de karakteristieke tijden $T_0(v)$ eenvoudig geschat worden met behulp van de BKW-oplossing, welke voor grote waarden van v en t de vorm heeft: $R_s(v,t) \simeq e^{-\eta} \times (1+\eta)$ met $\eta(t) = \frac{1}{2}v^2 \exp(-\lambda t)$. De *karakteristieke tijd* volgt nu uit de relatie $\eta(T_0) \simeq 1$, zodat:

$$T_0(v) \simeq \lambda^{-1} \log v^2.$$

Voor $t \gg T_0(v)$ geldt $R_s(v,t) \simeq 1$ en voor $t < T_0(v)$ geldt $R_s(v,t) \simeq 0$.
Een niet-uniforme nadering tot evenwicht met typische tijdschalen $T_0(v) \simeq \log v^2$ is ook te zien in het super-harde deeltjesmodel, terwijl bij deeltjes met interacties zachter dan bij Maxwell-moleculen tijdschalen voorkomen[7] als $T_0(v) \sim v^2$ of v^4. Figuur 1 laat verder zien dat er voor een vaste willekeurig grote tijd steeds energieën te vinden zijn, waarvoor $R_s(v,t)$ niet in de buurt van de evenwichtswaarde ligt. We kunnen de oplossingen dus niet linearizeren om evenwicht. De niet-uniformiteiten in andere modellen leiden tot dezelfde conclusies.
De niet-uniforme nadering tot de Maxwell-verdeling laat zien dat de gelinearizeerde B. V. de relaxatieprocessen in de hoge-energiestaart van de verdelingsfunctie niet juist beschrijft. Tenslotte is het interessant om op te merken dat de hier bestudeerde niet-lineaire model-vergelijkingen ten nauwste samenhangen met de vergelijkingen ter beschrijving van coagulatie-processen[10], zoals kunnen optreden bij de vorming van melkwegstelsels, sterren, wolken en stofdeeltjes, alsook bij colloidale deeltjes, polymeren en gels, tot zelfs bij het stollen van bloed.

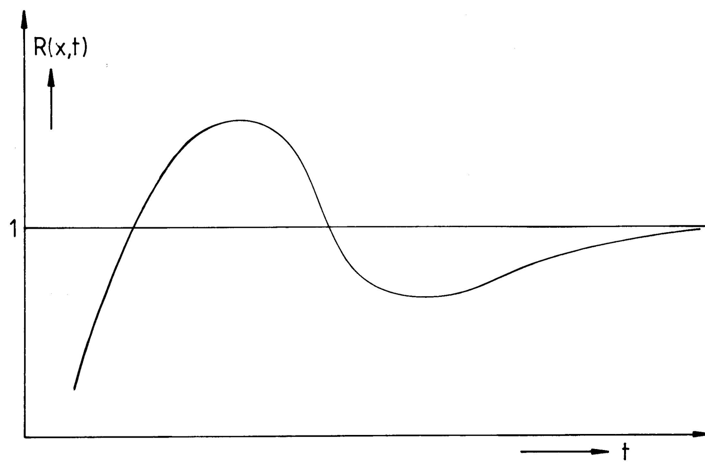


Fig. 4. Oscillerend gedrag van de verdelingsfunctie in het superharde-deeltjesmodel, bij vaste (willekeurige grote) energie x.

Referenties
1. S.G. Brush: *The kind of Motion we call heat I.* NHPC, Amsterdam (1976) p. 235.
2. C. Cercignani: *Mathematical Problems in Kinetic Theory.* MacMillan Ltd, London (1969).
3. M.H. Ernst: Physics Reports, Physics Letters C, november (1981).
4. A.V. Bobylev: Sov. Phys. Dokl. **20** (1976) 822.
5. M. Krook en T.T. Wu: Physics of Fluids **20** (1977) 1589.
6. J.A. Tjon en T.T. Wu: Phys. Rev. **A19** (1979) 883.
7. J.A. Tjon: Phys. Lett. **70A** (1979) 390.
8. C. Truesdell: J. Rational Mech. Anal. **5** (1956) 55.
9. E.M. Hendriks en M.H. Ernst: Phys. Lett. **70A** (1979) 183; en zal verschijnen in Physica.
10. T.D. Barrow: J. Phys. A. Gen. **14** (1981) 729.

Kinetische theorie van polymerenvloeistoffen

R. Byron Bird en C.F. Curtiss

De algemene kinetische theorie voor polymerenvloeistoffen van Curtiss, Bird en Hassager verschaft een gemeenschappelijk uitgangspunt voor het beschrijven van de rheologische eigenschappen van verdunde polymeeroplossingen en die van polymeersmelten. Deze theorie omvat de vroegere theorieën van onder meer Kramers, Kirkwood c.s. en Zimm, voor verdunde oplossingen als speciale gevallen, alsmede de onlangs gepubliceerde theorie van Doi en Edwards voor polymeersmelten. De theorie van Curtiss, Bird en Hassager geeft de mogelijkheid modellen te gebruiken voor polymeren, die uit willekeurige verzamelingen van bolletjes, staafjes, en veertjes bestaan. Hierdoor is het mogelijk het verband tussen rheologische eigenschappen en polymeerstructuur te bestuderen.

Kinetische theorie voor de viscositeit van verdunde gassen
Wij beginnen met een kort overzicht van de klassieke kinetische theorie van verdunde, éénatomige gassen. Hierin worden de moleculen als puntmassa's (massa m) beschouwd, waarvan de wisselwerking door bijvoorbeeld een Lennard-Jones 6-12-potentiaal met parameters σ en ϵ beschreven kan worden. Het gas wordt dan voorgesteld zoals in figuur 1a, waarin de puntmassa's (n puntmassa's per volume-eenheid) door de ruimte bewegen en af en toe met elkaar botsen.

De kinetische theorie begint met de Liouville-vergelijking voor de ensemble distributiefunctie, en bestaat uit twee delen: i. De Liouville-vergelijking kan geïntegreerd worden om een reeks vergelijkingen te verkrijgen die de hiërarchie van BBGKY genoemd wordt. De eerste vergelijking van deze reeks is een vergelijking in de faseruimte van één molecule, die echter de distributiefunctie bevat van twee moleculen. Om de Boltzmann-vergelijking te verkrijgen wordt de zogenaamde moleculaire-chaos-benadering ingevoerd waarmee de reeks beëindigd kan worden; op die manier wordt een gesloten vergelijking verkregen voor de distributiefunctie $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$, die de kans beschrijft dat op het tijdstip t een molecule met impuls $\boldsymbol{p}$ zich op de plaats $\boldsymbol{r}$ bevindt. Deze vergelijking wordt vervolgens opgelost met een reeksoplossing, die voor een isotherm gas luidt:

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) = f_e \cdot (1 - \boldsymbol{B} : \nabla v + \ldots), \qquad (1)$$

waarin v de gassnelheid is; de tensor $\boldsymbol{B}$ bevat ingewikkelde integralen die afhankelijk zijn van de details van de dynamica van binaire botsingen. ii. De bewegingsvergelijking van het gas kan ook van de Liouville-vergelijking afgeleid worden, waarbij een uitdrukking voor de spanningstensor verkregen wordt. Voor verdunde gassen luidt deze uitdrukking:

$$\pi = nm \left\langle \left(\frac{p}{m} - v\right) \left(\frac{p}{m} - v\right) \right\rangle . \qquad (2)$$

Hier betekent $\langle\ \rangle$ de gemiddelde waarde ten opzichte van de distributiefunctie $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$. Volgens (2) vindt impulstransport uitsluitend plaats door de beweging van de moleculen (figuur 2a).

Uit continuümmechanische overwegingen is het bekend dat, in lineaire benadering, de spanningstensor de volgende vorm moet aannemen:

$$\pi = p\vec{\delta} - \eta\vec{\dot\gamma} + (\tfrac{2}{3}\eta - \kappa)(\nabla \cdot \vec{v})\delta, \qquad (3)$$

waarin p de druk is, $\vec{\delta}$ de eenheidstensor, $\vec{\dot\gamma} = \nabla\vec{v} + (\nabla\vec{v})^\dagger$ een deformatiesnelheidstensor, η de viscositeit, en κ de volumeviscositeit. Als men de oplossing (1) in (2) substitueert en het resultaat met (3) vergelijkt, verkrijgt men een uitdrukking voor de viscositeit η waarin de parameters σ en ϵ voorkomen. Bovendien vindt men tegelijkertijd dat κ nul is voor verdunde, éénatomige gassen.
De Boer en van Kranendonk[1] hebben, gebruik makend van deze theorie, de transporteigenschappen uitgerekend voor een gas waarin de moleculaire wisselwerking door een Lennard-Jones 6-12-potentiaal beschreven kan worden. De Boer en andere medewerkers hebben ook soortgelijke quantummechanische problemen onderzocht voor He^4 [2], He^3 [3], ortho- en parawaterstof[4], gassen bij hoge temperaturen[5] en voor meeratomige gassen[6]. De resultaten van deze berekeningen zijn uitvoerig beschreven in 'MTGL'[7], waaraan De Boer twee hoofdstukken heeft bijgedragen.
De rest van dit artikel is gewijd aan de kinetische theorie van polymerenvloeistoffen, dat wil zeggen polymeeroplossingen en niet-verdunde polymeren (polymeersmelten). Het zal blijken dat de volgorde in de ontwikkeling van de theorie analoog is aan die in de overeenkomstige theorie voor gassen: de keuze van een model voor het molecule; het beschrijven van de vloeistof, het verkrijgen van een uitdrukking voor de spanningstensor en uiteindelijk het uitrekenen van de viscositeit (en andere rheologische eigenschappen) waarin de modelparameters voorkomen.

Modellen voor polymeren en polymerenvloeistoffen
Er zijn vele soorten polymeren, maar in deze discussie beperken we ons tot ketenachtige macromoleculen zonder zijketens.

Fig. 1. Modellen in de kinetische theorie: a. verdunde, éénatomige gassen; b. verdunde polymeeroplossingen-polymeerketens met N = 10 in een zee van structuurloze oplosmiddelmoleculen; c. polymeersmelt met polymeerketens (N = 10) die met elkaar in wisselwerking zijn.

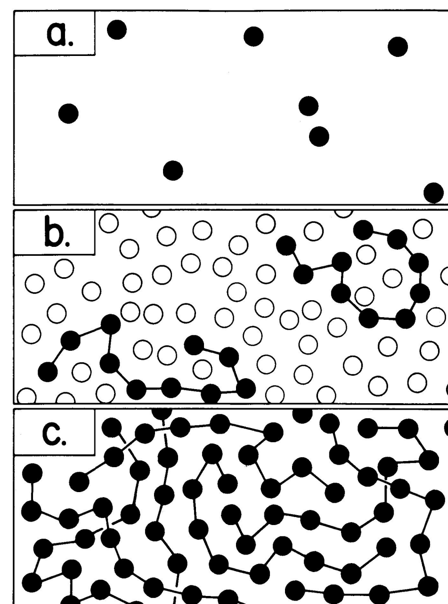
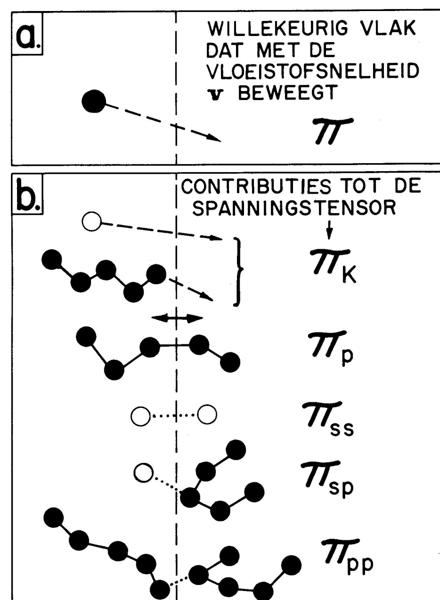
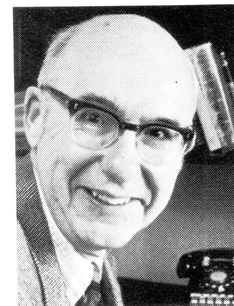


Fig. 2. Bijdragen tot de spanningstensor: a. impulstransport door de moleculen in een verdund gas; b. vijf bijdragen in een polymeeroplossing-π_{ss} en π_{sp} komen in polymeersmelten niet voor.





Prof. dr. R.B. Bird is hoogleraar in de chemische technologie aan de Universiteit of Wisconsin in Madison. Na zijn promotie in 1950 bij prof. J.O. Hirschfelder kwam hij als Fulbright scholar naar Amsterdam om verder te studeren bij prof. J. de Boer (1950-1). In 1958 bezocht hij Nederland weer als gasthoogleraar aan het Laboratorium voor Physische Technologie van de TH-Delft. Kort daarna verscheen zijn boek Transport Phenomena *(met W.E. Stewart en E.N. Lightfoot als mede-auteurs). In 1977 kreeg hij een eredoctoraat van de TH-Delft. In hetzelfde jaar is het boek* Dynamics of Polymeric Liquids *(door Bird, Armstrong, Hassager, en Curtiss) gepubliceerd. Het in 1963 verschenen Nederlandse leesboek* Een goed begin *(samengesteld door Bird en Shetter) is nog steeds te krijgen bij Martinus-Nijhoff.*



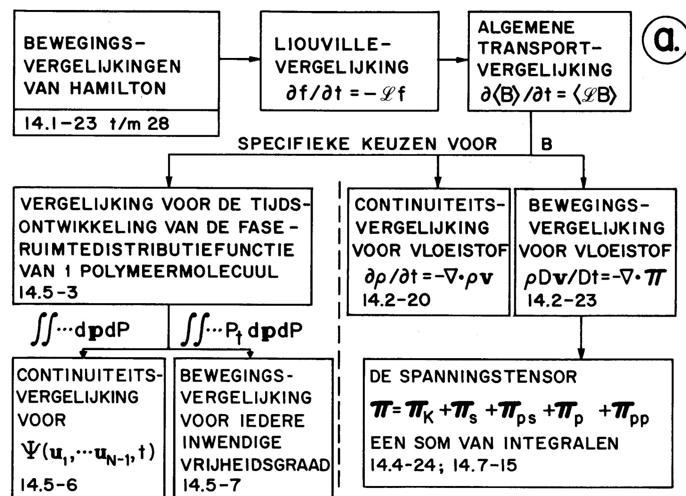
Prof. dr. C.F. Curtiss promoveerde in 1948 in scheikunde aan de University of Wisconsin in Madison, en is sindsdien lid van het Theoretical Chemistry Institute en de Department of Chemistry aan de University of Wisconsin. In 1960 werd hij tot hoogleraar benoemd. Hij is een van de mede-auteurs van Molecular Theory of Gases and Liquids *(uitgegeven door Wiley in 1954). In de laatste jaren heeft hij met Bird, Hassager, en Armstrong meegewerkt aan Deel 2 ('Kinetic Theory') van het twee-delige boek* Dynamics of Polymeric Liquids *uitgegeven door Wiley in 1977). Zijn voornaamste research-interesse ligt in de verscheidene aspecten van niet-evenwicht statistische mechanica: transportverschijnselen in gassen; kinetische theorie van polymeeroplossingen en polymeersmelten; de quantum en klassieke theorie van inelastische botsingen tussen eenvoudige moleculen.*

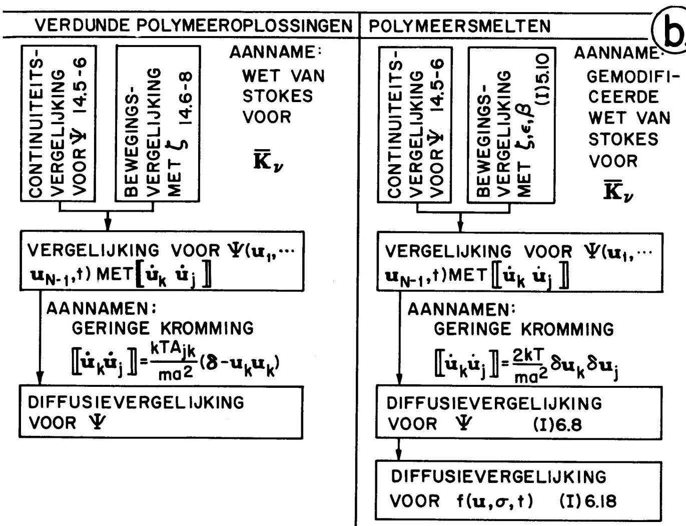
Wij kiezen als een eenvoudig maar redelijk model het 'parelsnoer' van Kramers[8]; het macromolecule wordt dan voorgesteld als een lineaire, uit N bolletjes (massa m) en $N-1$ staafjes (lengte a) bestaande keten, waarbij de staafjes volkomen vrij draaibaar zijn.
De oriëntatie van staafje k in de Kramers-keten kan door de twee bolcoördinaten θ_k en ϕ_k worden gegeven, òf door een eenheidsvector $\boldsymbol{u}_k$. Bovendien kunnen twee andere eenheidsvectoren worden gedefinieerd: $\vec{v}_k$ in de θ_k-richting, en $\boldsymbol{w}_k$ in de ϕ_k-richting. Voor ieder staafje in de keten kan een operator:

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}_k} = \vec{v}_k \frac{\partial}{\partial \theta_k} + \boldsymbol{w}_k \frac{1}{\sin\theta_k} \frac{\partial}{\partial \phi_k}, \qquad (4)$$

worden gedefinieerd.
Een *verdunde polymeeroplossing* wordt vervolgens voorgesteld (figuur 1b) als een mengsel van parelsnoerketens (de opgeloste polymeermoleculen) en een verzameling van puntmassa's (de oplosmiddelmoleculen). De concentratie van de opgeloste polymeermoleculen wordt verondersteld zó klein te zijn dat deze polymeermoleculen praktisch nooit met elkaar botsen en het is derhalve voldoende alleen maar de beweging van één polymeerketen, die zich in een zee van oplosmiddelmoleculen verwringt, te beschouwen; dit molecule kan zich in alle mogelijke conformaties bevinden. Een *polymeersmelt* wordt zoals in figuur 1c afgebeeld als een verzameling parelsnoeren, die voortdurend met elkaar in wisselwerking zijn. De buren van een gegeven molecule zijn altijd dichtbij. Dit heeft een strenge beperking in zijdelingse bewegingen tot gevolg, maar een slangachtige beweging (Frans: "reptation") in de richting van de ruggegraat van de keten is wel toegestaan. Hierbij wordt verondersteld dat de wisselwerkingsenergie van twee ketens gelijk is aan de paarsgewijze som van de wisselwerkingen tussen de bolletjes van de twee ketens.

Algemene theorie voor polymeeroplossingen en polymeersmelten
De kinetische theorie voor verdunde oplossingen en die voor polymeersmelten kunnen allebei opgesteld worden met één enkele formele theorie als uitgangspunt. Deze algemene theorie is door Curtiss, Bird en Hassager[9] ontwikkeld uit een generalisatie van de vroegere werken van Kramers[8] en Irving en Kirkwood[10]; een vereenvoudigde versie van de CBH-theorie kan gevonden worden in hoofdstuk 14 van een leerboek over de kinetische theorie van polymeren[11]. Een overzicht van de CBH-theorie is in figuur 3a gegeven.
Wij beginnen met de bewegingsvergelijkingen van Hamilton voor alle puntmassa's in het systeem (dat wil zeggen het systeem van figuur 1b òf dat in figuur 1c, gebruik makend van de coördinaten en impulsen van het massamiddelpunt van ieder polymeermolecule, de gegeneraliseerde coördinaten en impulsen voor de inwendige vrijheidsgraden van het polymeermolecule en de coördinaten en impulsen van de oplosmiddelmoleculen (in zoverre deze aanwezig zijn). Vervolgens wordt de Liouville-vergelijking opgesteld voor een distributiefunctie in de faseruimte voor een ensemble van systemen; de Liouville-operator $\mathscr{L}$ is uiterst ingewikkeld met afgeleiden naar alle faseruimtevariabelen. Als de Liouville-vergelijking vermenigvuldigd wordt met B, een willekeurige, tijdsonafhankelijke functie van coördinaten en impulsen en daarna geïntegreerd over alle faseruimtevariabelen, verkrijgt men de algemene transportvergelijking.
We zijn nu in staat speciale keuzen voor B te maken. Wij kunnen bijvoorbeeld B zó kiezen dat we een vergelijking krijgen voor de tijdsontwikkeling van de distributiefunctie in de faseruimte van één molecule; deze vergelijking is een generalisering van de eerste vergelijking van de hiërarchie van BBGKY, en bevat de paardistributiefunctie. Uit de vergelijking kunnen twee belangrijke vergelijkingen worden afgeleid: i. door integratie over alle impulsvariabelen, kan een vergelijking worden afgeleid voor de tijdsontwikkeling van de configuratie distributiefunctie Ψ voor één molecule (dat wil zeggen, de continuïteitsvergelijking voor Ψ); ii. door te vermenigvuldigen met één van de gegeneraliseerde impulsen en daarna te integreren over alle impulsvariabelen, verkrijgt men een bewegingsvergelijking voor iedere inwendige vrijheidsgraad van het polymeermolecule. Uit deze twee vergelijkingen verkrijgen we uiteindelijk een tweede-orde partiële differentiaalvergelijking (de 'diffusievergelijking') voor de configuratiedistributiefunctie Ψ, maar voordat zoiets kan worden uitgevoerd is het nodig enkele veronderstellingen te maken, die straks besproken zullen worden.
Een andere keuze voor B (figuur 3a) leidt tot de gewone hydrodynamische continuïteitsvergelijking. Nog een andere keuze voor B levert de hydrodynamische bewegingsvergelijking op; in de bewegingsvergelijking komt de spanningstensor voor, en deze wordt gegeven als de som van enkele nogal ingewikkelde integralen. De kinetische bijdrage π_K beschrijft het transport van impuls van de puntmassa's (oplosmiddel zowel als opgeloste stof) en lijkt veel op vergelijking (2). De oplosmiddelbijdrage π_{ss} ontstaat uit de wisselwerking tussen twee oplosmiddelmoleculen. De bijdrage π_{ps} beschrijft de intermoleculaire krachten tussen de oplosmiddelmoleculen en de opgeloste polymeermoleculen. De term π_p volgt uit de kracht die uitgeoefend wordt vanwege de spanningen in de schakels van de polymeerketen. En tenslotte heeft π_{pp} te maken met de wisselwerking tussen twee polymeerketens.





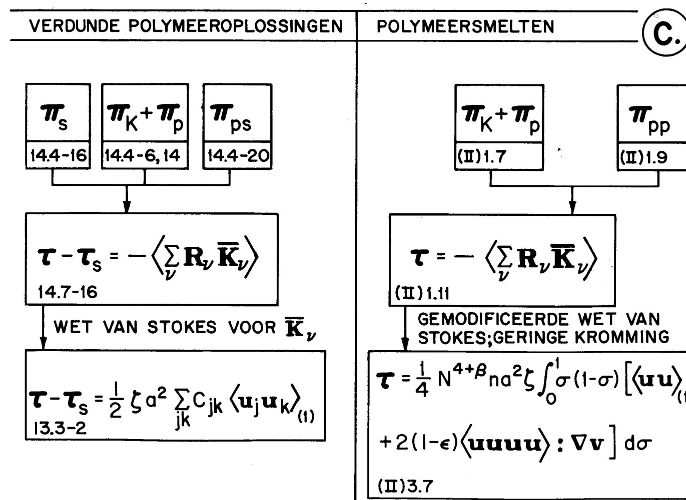


Fig. 3. Structuur van de kinetische theorie: a. algemene theorie voor polymerenvloeistoffen, met nummers van vergelijkingen uit referentie 11; b. voortzetting van de linker zijde van figuur 3a, met een beschrijving van de afleiding van vergelijkingen voor de configuratie-distributiefunctie, met nummers van vergelijkingen uit referentie 11 of referentie 12; c. voortzetting van de rechter zijde van figuur 3a, met de afleiding van de spanningstensor. De vector $\boldsymbol{R}_\nu$ duidt de plaats van bolletje ν aan ten opzichte van het massamiddelpunt van het polymeermolecule. $\langle\,\rangle$ is de gemiddelde waarde ten opzichte van Ψ, behalve in de laatste uitdrukking voor smelten, waarvoor $\langle\,\rangle$ de gemiddelde waarde ten opzichte van $f(u, \sigma, t)$ is. Het onderschrift $_{(1)}$ is een codeformationele tijdsafgeleide[11, 12]*: $\vec{\Lambda}_{(1)} = \partial\vec{\Lambda}/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla\vec{\Lambda} - (\nabla\vec{v})^{\dagger} \cdot \vec{\Lambda} - \vec{\Lambda} \cdot (\nabla\vec{v})$. De bijdrage van het oplosmiddel tot $\vec{\tau}$ is $\vec{\tau}_s$.*

Deze verscheidene bijdragen tot π zijn geïllustreerd in figuur 2b. Elke bijdrage wordt als een integraal gegeven waarin de bijbehorende *inter*moleculaire òf *intra*moleculaire potentiële energie voorkomt; om deze uitdrukkingen te gebruiken is het echter nodig enkele benaderingen te maken.

De diffusievergelijking voor de configuratie-distributiefunctie

Integratie over alle impulsen om de bewegingsvergelijking te verkrijgen (zie figuur 3a onderaan) geeft een term waarin de paar-distributiefunctie voorkomt (Ψ_{ps} voor verdunde oplossingen òf Ψ_{pp} voor polymeersmelten). Een expliciete berekening van Ψ_{ps} òf Ψ_{pp} kan vermeden worden door een bepaalde veronderstelling te maken. Wij merken op dat een gedeelte van de term die Ψ_{ps} of Ψ_{pp} bevat, geïnterpreteerd kan worden als een gemiddelde kracht $\bar{K}_\nu$ uitgeoefend op bolletje ν van één polymeerketen door alle oplosmiddelmoleculen (in een oplossing) òf door alle andere polymeermoleculen (in een smelt). Voor een *verdunde oplossing* nemen we aan dat $\bar{K}_\nu$ gegeven wordt door de wet van Stokes (een dergelijke veronderstelling wordt impliciet gemaakt in de theorie van Kramers[8] en wordt sindsdien gebruikt door alle onderzoekers):

$$\bar{K}_\nu = -\zeta([\![\dot{r}_\nu]\!] - \vec{v}(r_\nu)), \tag{5}$$

dat wil zeggen de gemiddelde op bolletje ν uitgeoefende kracht is evenredig met het verschil tussen de ensemblegemiddelde snelheid van het bolletje, $[\![\dot{r}_\nu]\!]$, en de snelheid van het oplosmiddel op de plaats r_ν van bolletje ν; de dubbele haken $[\![\ ]\!]$ duiden de gemiddelde waarde aan in de impulsruimte van één polymeerketen. De coëfficiënt ζ is de 'wrijvingscoëfficiënt'. Voor *polymeersmelten* gebruiken we een anisotrope vorm van de wet van Stokes, aangezien de aan een ketenschakel geboden weerstand in de u_k-richting niet gelijk is aan die in de $\vec{v}_k$- en w_k-richtingen:

$$\bar{K}_{j+1} - \bar{K}_j = -N^{1+\beta}\,\zeta_k \cdot$$

$$\{[\![\dot{r}_{k+1} - \dot{r}_k]\!] - (\vec{v}(r_{k+1}) - v(r_k))\}, \tag{6}$$

$$\vec{\zeta}_k = \zeta[\delta - (1-\epsilon)u_k u_k], \tag{7}$$

waarin $\vec{v}(r_k)$ de snelheid is van de polymeersmelt op de plaats r_k van bolletje k. In deze gemodificeerde wet van Stokes treden drie parameters op: een 'wrijvingscoëfficiënt' ζ; de 'schakelspanningscoëfficiënt' ϵ; en de 'ketenbeperkingscoëfficiënt' β. Voor $\epsilon = 1$ wordt vergelijking (6) weer isotroop; en voor $\epsilon = 0$ en $\beta = 0$ worden de eindresultaten voor de spanningstensor bijna dezelfde als die van Doi en Edwards[13], wier theoretische ontwikkeling echter sterk van onze methode afwijkt. De constante β is ongeveer 0,3 – 0,4 en wordt empirisch bepaald uit de afhankelijkheid van de viscositeit van het moleculairgewicht. (N.B. voor verdunde oplossingen is $\bar{K}_\nu$ gelijkwaardig met $\bar{F}_\nu$ in

referentie 11, maar voor polymeersmelten is $\overline{K}_\nu$ gelijk aan N maal de $\overline{F}_\nu$ van referentie 12.)

Nadat de empirische uitdrukkingen voor $\overline{K}_\nu$ in de bewegingsvergelijking zijn ingevoerd, kunnen deze en de continuïteitsvergelijking voor Ψ gecombineerd worden om een tweede-orde partiële differentiaalvergelijking voor Ψ te verkrijgen. Deze vergelijking bevat echter de gemiddelde waarden $[\![\dot{\boldsymbol{u}}_k\dot{\boldsymbol{u}}_j]\!]$ in de impulsruimte. Hier zijn we weer verplicht een veronderstelling te maken om de vergelijking om te zetten in de configuratieruimte van één polymeerketen. Voor *verdunde oplossingen* wordt verondersteld dat de impulsdistributiefunctie in een niet-evenwichtstoestand gelijk is aan die in een evenwichtstoestand. Als we verder aannemen dat $\boldsymbol{u}_{k+1} - \boldsymbol{u}_k$ erg klein is (geringe kromming), verkrijgen we:

$$[\![\dot{\boldsymbol{u}}_k\dot{\boldsymbol{u}}_j]\!] = (kT/ma^2)A_{kj}(\vec{\delta} - \boldsymbol{u}_k\boldsymbol{u}_k), \quad (8)$$

waarin de A_{kj} de Rouse-matrixelementen zijn: $A_{kj} = 2$ voor $k = j$; $= -1$ voor $k = j \pm 1$; $= 0$ in alle overige gevallen. Voor *polymeersmelten* wordt aangenomen dat de polymeerketens zich gemiddeld alleen heen en weer kunnen bewegen in de richting van de ruggegraat van de keten (slangbeweging):

$$[\![\dot{\boldsymbol{u}}_k\dot{\boldsymbol{u}}_j]\!] = (2kT/ma^2)\delta\boldsymbol{u}_k\delta\boldsymbol{u}_j, \quad (9)$$

waarin $\delta\boldsymbol{u}_k = (1/2)(\boldsymbol{u}_{k+1} - \boldsymbol{u}_{k-1})$; voor de uiteinden van de keten moet vergelijking (9) enigszins gewijzigd worden. Na het invoeren van (8) en (9) verkrijgt men de diffusievergelijking voor de configuratiedistributiefunctie Ψ.

Deze diffusievergelijking kan voor *polymeersmelten* over alle $\boldsymbol{u}_j$'s behalve $\boldsymbol{u}_k$ geïntegreerd worden, waaruit een vergelijking ontstaat voor de distributiefunctie $f_k(\boldsymbol{u}, t)$ voor de oriëntatie van één schakel; deze functie geeft de kans dat schakel k zich in de oriëntatie $\boldsymbol{u}$ bevindt op een tijdstip t. Hierna wordt de discrete keten door een continue keten vervangen; we gebruiken nu de variabele σ in plaats van k/N, de relatieve afstand langs de keten, en $f_k(\boldsymbol{u}, t)$ wordt vervangen door $f(\boldsymbol{u}, \sigma, t)$, waarvoor de differentiaalvergelijking luidt:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} + - \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}} \cdot [\boldsymbol{u} \cdot \nabla\vec{v} - \boldsymbol{uuu} : \nabla\vec{v}]f\right), \quad (10)$$

waarin $\lambda = N^{3+\beta}\zeta a^2/2kT$ een karakteristieke tijdconstante is voor de vloeistof. De oplossing van (10) met randvoorwaarden $f = 1/4\pi$ bij $\sigma = 0{,}1$ (voor alle t) en bij $t = -\infty$ (voor alle σ) is:

$$f(\boldsymbol{u}, \sigma, t) = \frac{1}{\lambda}\int_{-\infty}^{t} \frac{\Sigma_{\alpha,\text{odd}}\, \alpha(\sin \pi\alpha\sigma)\exp(-\pi^2\alpha^2(t-t')/\lambda)}{[1 + (\vec{\gamma}^{[0]} : \boldsymbol{uu})]^{3/2}}\, dt'. \quad (11)$$

Hierin is $\gamma^{[0]}(t, t')$ een deformatietensor voor niet-oneindig kleine deformaties[11, 12]. Een dergelijke ontwikkeling voor verdunde oplossingen is nog niet uitgevoerd.

De spanningstensor

In figuur 3c wordt een overzicht gegeven van de afleiding van een uitdrukking voor de spanningstensor $\pi = p\delta + \tau$, waarin τ dat gedeelte van de spanningstensor is dat in de evenwichtstoestand verdwijnt. Het is merkwaardig dat $\tau - \tau_s$ voor verdunde oplossingen en τ voor polymeersmelten dezelfde vorm hebben. Substitutie van de uitdrukkingen voor $\overline{K}_\nu$ in deze formules geeft de moleculaire uitdrukkingen voor de spanningstensor (N.B.: in de uitdrukking voor τ voor polymeeroplossingen betekent < > de gemiddelde waarde in de keten-configuratieruimte, maar in de uitdrukking voor τ voor smelten betekent < > de gemiddelde waarde ten opzichte van $f(\boldsymbol{u}, \sigma, t)$, aangezien wij de geringe-kromming-benadering hebben gemaakt.)

Volgens de continuümmechanica kan de spanningstensor voor visco-elastische vloeistoffen ontwikkeld worden in een reeks van de Rivlin en Ericksen tensoren (zie referentie 11, blz. 455):

$$\vec{\tau} = -\beta_1\vec{\gamma} - \beta_{11}\vec{\gamma}^2 + \beta_2 \left(\frac{\partial\vec{\gamma}}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla\vec{\gamma} + (\nabla\vec{v})\cdot\vec{\gamma} + \vec{\gamma}\cdot(\nabla\vec{v})^\dagger\right) + \ldots \quad (12)$$

De β_1-term is de lineaire term, en de β_2- en β_{11}-termen zijn van de tweede orde (overeenkomstig met de Burnett-vergelijkingen in de kinetische theorie van verdunde, éénatomige gassen). Als (12) met de overeenkomstige moleculaire uitdrukkingen wordt vergeleken, verkrijgen we de uitdrukkingen voor β_1, β_2, β_{11}, enz.:

1. *Verdunde oplossingen van Kramers-ketens*

(η_s = viscositeit van het oplosmiddel; coëfficiënten na β_1 zijn niet exact)

$$\beta_1 = \eta_s + \frac{1}{36}(N^2 - 1)n\zeta a^2, \quad (13)^*$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2}\beta_{11} = \frac{(N^2-1)(10N^3 - 12N^2 + 35N - 12)}{32400N} \cdot \frac{n\zeta^2 a^4}{kT}. \quad (14)^*$$

* Deze vergelijkingen werden afgeleid zonder de geringe-kromming-benadering (zie referentie 11, blz. 635).

2. *Smelten van Kramers-ketens*

$$\beta_1 = \left(\frac{1}{60} + \frac{\epsilon}{90}\right) NnkT\lambda, \quad (15)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{600} NnkT\lambda^2, \quad (16)$$

$$\beta_{11} = \left(\frac{1}{420} + \frac{\epsilon}{1050}\right) NnkT\lambda^2. \quad (17)$$

Voor *polymeersmelten* zijn de coëfficiënten t/m de derde orde uitgerekend; bovendien is de volledige 'constitutievergelijking' (τ als een tijdsintegraal over een functie van de deformatietensor $\gamma^{[0]}$) verkregen. De theorie geeft een zeer goede beschrijving van de meeste rheologische eigenschappen: de viscositeit bij oneindig kleine afschuifsnelheid is evenredig met $M^{3+\beta}$; de viscositeit is een monotoon dalende functie van de afschuifsnelheid; spanningsrelaxatie, normaalspanningen, en andere interessante rheologische verschijnselen worden eveneens op een bevredigende wijze voorspeld[14, 15].

Dankbetuigingen

De beide auteurs zijn de National Science Foundation dank schuldig voor financiële steun tijdens hun studie van de kinetische theorie van polymerenvloeistoffen. Ze zijn ook de heer M.M. Broer (Department of Physics, University of Wisconsin) en dr. J.W. Broer (Philips, Eindhoven) zeer erkentelijk voor hun medewerking aan de Nederlandse vertaling van dit artikel.

Referenties

1. J. de Boer en J. van Kranendonk: Physica **14** (1948) 442-452.
2. J. de Boer: Physica **10** (1943) 348-356.
3. J. de Boer en E.G.D. Cohen: Physica **17** (1951) 993-1000.
4. J. de Boer en R.B. Bird: Physica **20** (1954) 185-198.
5. E.G.D. Cohen, M.J. Offerhaus, J.M.J. van Leeuwen, B.W. Roos en J. de Boer: Physica **22** (1956) 791-815.
6. C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck en J. de Boer: *Studies in Statistical Mechanics*. Vol. II, North Holland, Amsterdam (1964) pp. 241-268.
7. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss en R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York Second Corrected Printing (1964).
8. H.A. Kramers: Physica **11** (1944) 1-19.
9. C.F. Curtiss, R.B. Bird en O. Hassager: *Advances in Chemical Physics*. Vol. XXXV (1976) 31-117.
10. J.H. Irving en J.G. Kirkwood: J. Chem. Phys. **18** (1950) 817-829.
11. R.B. Bird, O. Hassager, R.C. Armstrong en C.F. Curtiss: *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 2, Kinetic Theory*. Wiley, New York (1977).
12. C.F. Curtiss en R.B. Bird: J. Chem. Phys. **74** (1981) (I) 2016-2025, (II) 2026-2033.
13. M. Doi en S.F. Edwards: J. Chem. Soc., Faraday Transactions (2) 74 (1978) 1789-1801, 1802-1817, 1818-1832; **75** (1979) 38-54.
14. R.B. Bird, H.H. Saab en C.F. Curtiss: J. Phys. Chem. (1982).
15. R.B. Bird, H.H. Saab en C.F. Curtiss: AIChE Journal (1982).

Overeenstemmende toestanden en universaliteit bij het kritieke punt

A. Levelt Sengers

Samenvatting

De wet van overeenstemmende toestanden is een vrijwel volmaakte illustratie van de fysische werkmethode die een grote verscheidenheid van verschijnselen in uiteenlopende systemen begrijpelijk maakt door ze te herleiden tot een enkel, en in dit geval uiterst eenvoudig, beginsel: mits in geschikte eenheden gemeten is het thermodynamische gedrag van alle fluïda hetzelfde. Geformuleerd door Van der Waals in 1880, vormt deze wet de basis voor onze theoretische en praktische kennis van de thermofysische eigenschappen van vloeistoffen en gassen en ligt dus bijvoorbeeld ten grondslag aan de hedendaagse chemische industrie. Als belangrijke vroege resultaten bespreken wij hier de theorie van mengsels van Van der Waals en de vloeibaarmaking van helium door Kamerlingh Onnes. Reeds in 1881 legde Kamerlingh Onnes verband tussen de aard van de intermoleculaire krachten en de geldigheid van de wet van overeenstemmende toestanden. Een statistisch-mechanische rechtvaardiging kwam echter pas veel later, rond de jaren 1940, dank zij het werk van De Boer en anderen. Een zo algemeen beginsel als de wet van overeenstemmende toestanden bleek in de praktijk slechts in benadering te gelden. De gevonden afwijkingen werden, zoals vaak gebeurt in de natuurkunde, gebruikt om het principe te wijzigen en te verfijnen. Verscheidene van de moderne wijzigingen zijn van groot praktisch belang voor het voorspellen van eigenschappen van stoffen die uit gecompliceerde moleculen bestaan. Maar de oudste en theoretisch het meest interessante uitbreiding was het quanteuze beginsel van overeenstemmende toestanden, waaraan de naam van De Boer onverbrekelijk is verbonden.

In de laatste vijftien jaar heeft zich het beginsel van universaliteit bij het kritieke punt ontwikkeld. Dit beginsel schrijft gelijkheid van kritiek gedrag toe aan een klasse van systemen die behalve de fluïda ook magnetische stoffen, binaire legeringen met orde-war overgangen, en een aantal theoretische modellen omvat. Het wordt wel voorgesteld alsof het beginsel van universaliteit de moderne plaatsvervanger is van de wet van overeenstemmende toestanden. We zullen echter duidelijk trachten te maken dat dit niet zo is.

Het beginsel van overeenstemmende toestanden

Dit beginsel werd een eeuw geleden door Van der Waals geformuleerd in de volgende vorm: wanneer de druk P, de absolute temperatuur T en het volume V van een gas worden gemeten in eenheden van de kritieke druk P_c, de kritieke temperatuur T_c en het kritieke volume V_c, dan is de resulterende toestandsvergelijking voor alle gassen dezelfde. Voor de afleiding maakte Van der Waals gebruik van zijn toestandsvergelijking:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \qquad (1)$$

waarin R de gasconstante is, b een parameter met de dimensie van een volume die aangeeft welk deel van het molaire volume V is uitgesloten tengevolge van de eindige uitgebreidheid van de moleculen, a een parameter met de dimensie van energie maal volume die de vermindering van de druk tengevolge van de moleculaire attractie in rekening brengt. De geldigheid van de wet van overeenstemmende toestanden hangt echter niet af van die van de wet van Van der Waals. Als de toestandsvergelijking voldoende is gekarakteriseerd door niet meer dan twee constanten die van stof tot stof verschillen, en als de vorm van de vergelijking niet afhangt van de gebruikte eenheden van P, T en V, dan kunnen deze grootheden dimensieloos worden gemaakt door geschikte combinaties van R en de twee constanten. In deze 'gereduceerde' eenheden is de vergelijking dan vrij van specifieke constanten en dus zijn de karakteristieke eigenschappen zoals de kritieke parameters, de dampspanningskromme en de tweede viriaalcoëfficiënt dezelfde voor alle stoffen waarop de vergelijking toepasbaar is.

Het staat ons dus ook vrij de kritieke parameters als reductieparameters te gebruiken; doet men dit dan wordt de oorspronkelijke formulering van Van der Waals hervonden. Het was in de vorige eeuw al bekend dat de wet van Van der Waals slechts zeer benaderd geldt. Voor het beginsel van overeenstemmende toestanden mag men echter een wijdere geldigheid verwachten. Een noodzakelijke, maar zeker niet voldoende toets is de waarde van het dimensieloze quotiënt $Z_c \equiv P_c V_c / RT_c$ die voor alle stoffen dezelfde dient te zijn. In tabel I ziet men typische waarden van dit quotiënt voor een aantal gassen. De ontoereikendheid van de wet van Van der Waals blijkt uit het feit dat alle experimentele waarden aanzienlijk lager zijn dan de theoretische. De kritieke waarden van Z_c zijn daarentegen binnen een of twee procent gelijk voor de zware edelgassen en de zware twee-atomige gassen. Binnen de groep van niet-vertakte alkanen zien we een duidelijk verloop van Z_c. De Z_c-waarden van stoffen met waterstofbruggen zijn veel lager dan die van niet-geassocieërde stoffen. Merk ook op dat de Z_c-waarden van de lichte een- en twee-atomige gassen hoger zijn dan die van de zwaardere. De meeste van de hier genoemde feiten waren rond de eeuwwisseling reeds bekend.



Mw. dr. A. Levelt Sengers studeerde fysica aan de Universiteit van Amsterdam en promoveerde (evenals De Boer) bij A.A.F.M. Michels; haar proefschrift handelde over de experimentele bepaling van de toestandsvergelijking van argon (1958). Daarna werkte zij een jaar bij J.O. Hirschfelder aan de Universiteit van Wisconsin, onder andere aan een toepassing van het door De Boer ingevoerde quanteuze beginsel van overeenstemmende toestanden op de gecondenseerde fasen van de edelgassen. Tot 1963 was zij verbonden aan het Van der Waalslaboratorium te Amsterdam. In 1963 werd zij staflid op het National Bureau of Standards, waar haar belangstelling zich richtte op kritieke verschijnselen van fluïda, dank zij de inspiratie van M.S. Green. Haar werk omvatte de toetsing van schaalwetten en het experimentele onderzoek van kritieke anomalieën. Aan het Instituut voor Theoretische Fysica in Amsterdam bestudeerde zij in 1974/75 de geschiedenis van de Nederlandse fysica in de periode 1870-1910. Sinds 1978 leidt zij op het NBS een groep die werkt op het gebied van theorie, experiment en correlatie van thermofysische eigenschappen van gassen en hun mengsels.

Het beginsel van mechanische equivalentie

Aan de oorspronkelijke formulering van de wet van overeenstemmende toestanden lagen geen echt microscopische of statistische beschouwingen ten grondslag. Het eerste microscopische beeld werd ge-

geven door Kamerlingh Onnes in 1881 en ging dus aan de statistische mechanica van Gibbs vooraf. Het was gebaseerd op het principe van mechanische gelijkvormigheid of equivalentie, dat in de kinematica en hydrodynamica zijn kracht al had bewezen. Weer wordt een dimensieargument gebruikt, dat nu echter de gedetailleerde beweging van de moleculen van systeem *A* afbeeldt op die van systeem *B* door een geschikte keuze van de schalen van lengte, tijd en massa. Er moet worden ondersteld dat de moleculen in de twee systemen gelijkvormige lichamen met gelijkvormige massaverdeling zijn (niet noodzakelijk sferisch symmetrisch) en dat de krachten tussen de moleculen in de twee systemen, op een evenredigheidsconstante na, dezelfde functies zijn van de geschaalde afstand. In overeenstemmende toestanden verlopen dan de individuele bewegingen van de moleculen in de twee systemen 'mechanisch gelijkvormig', zodat niet alleen de drukken, maar ook de andere eigenschappen, zoals de oppervlaktespanningen en de viscositeiten, overeenstemmen.

Men kan tegen deze beschouwing opwerpen dat slechts het duiveltje van Maxwell de moleculen in twee systemen gelijkvormig kan laten dansen, zodat de eis van mechanische gelijkvormigheid te streng moet zijn. De statistische mechanica zou hier uitkomst brengen, maar dat gebeurde pas veel later, namelijk rond 1940. De kracht van het argument van Kamerlingh Onnes lag in het verschuiven van de dimensiebeschouwing naar het microscopische vlak; de gevonden afwijkingen kunnen nu in verband worden gebracht met bepaalde niet-gelijkvormigheden van de moleculaire wisselwerking. Deze mogelijkheid werd reeds gesuggereerd door de manier waarop wij de stoffen in tabel I rangschikten. Wij komen op deze zaak terug.

Vroege successen: de theorie van mengsels

Binaire mengsels hebben een extra thermodynamische vrijheidsgraad vergeleken met een-componentige systemen. Het gevolg is een verbluffende verrijking van het fasengedrag: behalve de fasenscheiding gas-vloeistof kunnen ook scheidingen vloeistof-vloeistof en gas-gas optreden. De wet van overeenstemmende toestanden gaf Van der Waals de sleutel tot de klassificatie en beschrijving van het fasengedrag van mengsels. Hij postuleerde dat een binair mengsel van constante mengverhouding *x* in overeenstemmende toestand was met de twee pure componenten, door ze alle drie dezelfde toestandsvergelijking met twee specifieke parameters te beschrijven. Hij onderstelde dat de twee parameters van het mengsel functies waren van die van de twee pure componenten en van de mengverhouding. Deze eenvoudige veronderstellingen, gecombineerd met de theorie van heterogene evenwichten van Gibbs, leidden tot vrijwel alle typen van fasenscheiding die nu bekend zijn. De hoeveelheid algebra die Van der Waals en vooral Van Laar rond de eeuwwisseling hebben verzet om tot deze klassificatie te komen is onvoorstelbaar.

Onlangs hebben Van Konynenburg en Scott het programma van Van der Waals uitgevoerd op de computer[1]. In figuur 1 ziet men het resultaat voor een mengsel uit klasse drie: de kritieke punten van de pure componenten zijn niet meer door

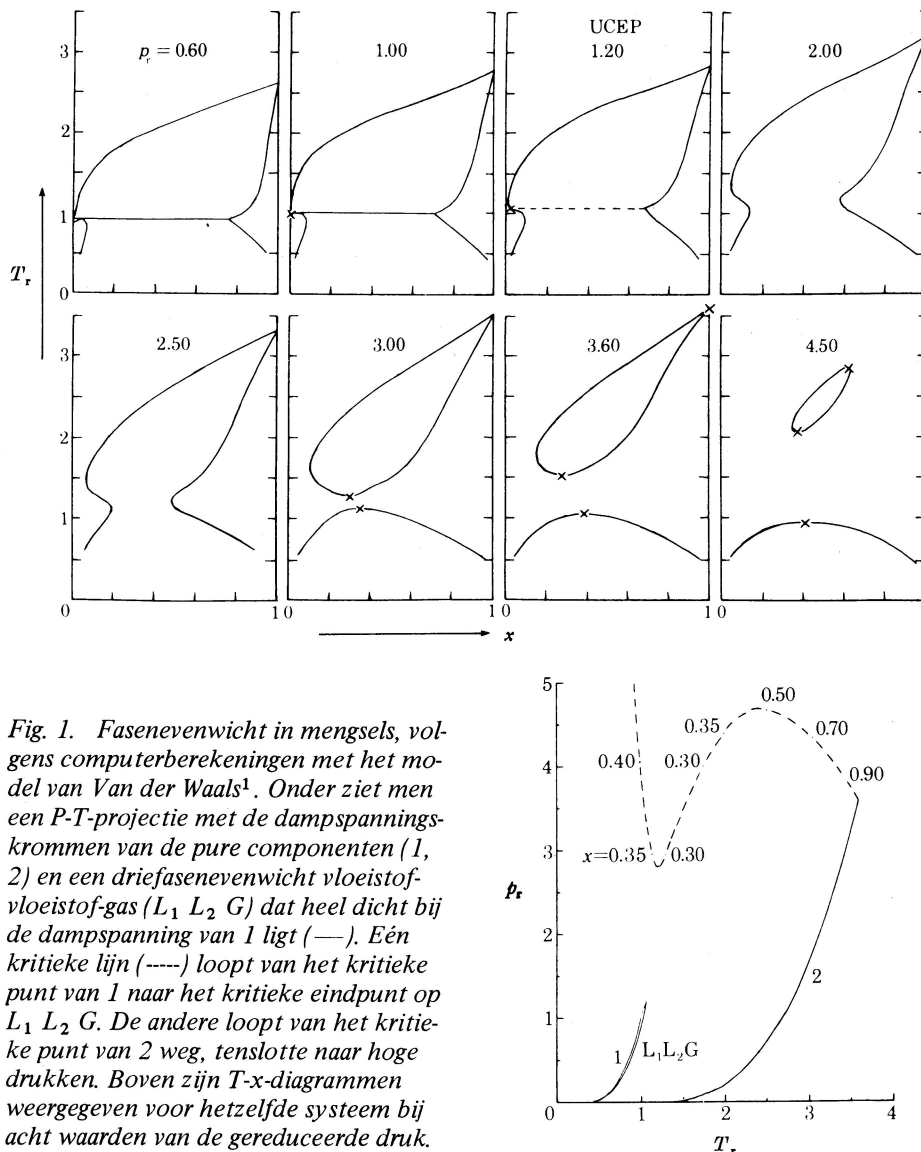


Fig. 1. Fasenevenwicht in mengsels, volgens computerberekeningen met het model van Van der Waals[1]*. Onder ziet men een P-T-projectie met de dampspanningskrommen van de pure componenten (1, 2) en een driefasenevenwicht vloeistof-vloeistof-gas (L_1 L_2 G) dat heel dicht bij de dampspanning van 1 ligt (—). Eén kritieke lijn (-----) loopt van het kritieke punt van 1 naar het kritieke eindpunt op L_1 L_2 G. De andere loopt van het kritieke punt van 2 weg, tenslotte naar hoge drukken. Boven zijn T-x-diagrammen weergegeven voor hetzelfde systeem bij acht waarden van de gereduceerde druk.*

Tabel I. Waarden van het kritieke quotient $Z_c \equiv P_cV_c/RT_c$

Edelgasen			*Niet-vertakte alkanen*	
licht	^3He	0,307	CH_4	0,288
	^4He	0,303	C_2H_6	0,285
	Ne	0,308	C_3H_8	0,281
zwaar	Ar	0,290	C_4H_{10}	0,274
	Kr	0,291	C_5H_{12}	0,262
	Xe	0,287		
Tweeatomig			*'Geassocieerd'*	
licht	H_2	0,301	H_2O	0,229
zwaar	N_2	0,289	CH_3OH	0,224
	O_2	0,288	C_2H_5OH	0,248
	F_2	0,288		
Van der Waalsvergelijking				
		0,375		

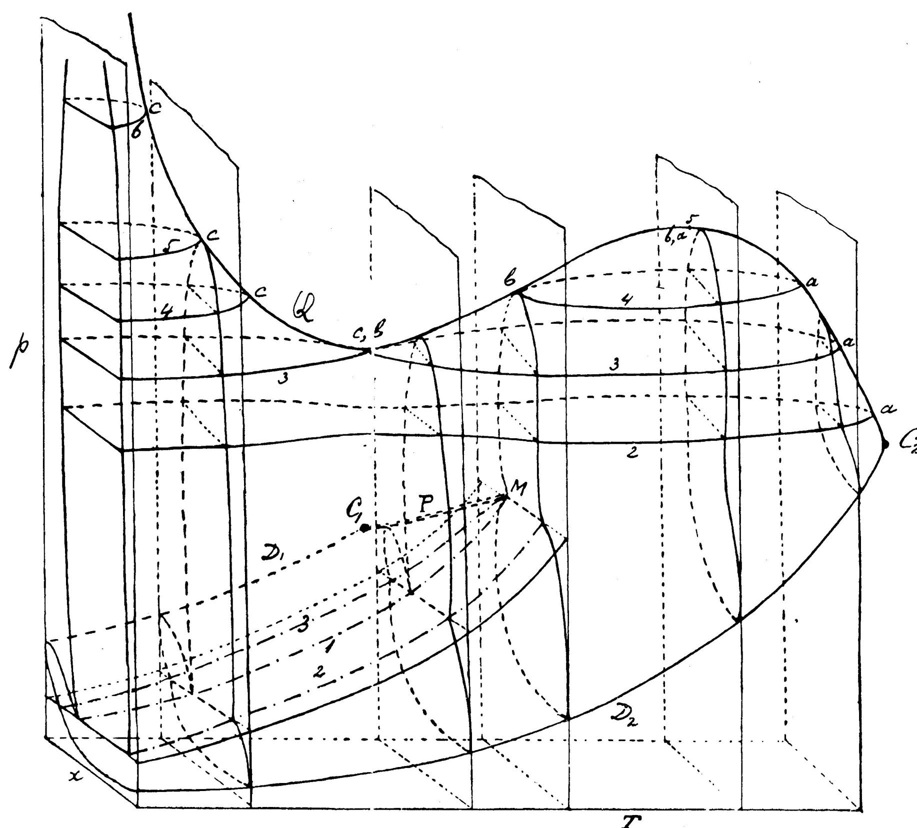


Fig. 2. Dit is een plaatje uit het werk van Van Laar in 1904/05. Het stelt een soortgelijk mengsel voor als dat van figuur 1, maar nu in de ruimte P-T-x.

een continue kritieke lijn verbonden en er treedt bovendien vloeistof-vloeistoffasenscheiding op met een tweede kritieke lijn. In figuur 2 vindt men een soortgelijk systeem, maar nu door de ogen en van de hand van Van Laar (1904). Het vergt enig ruimtelijk inzicht om de computerplaatjes in Van Laars kunstwerk terug te vinden. Het idee van Van der Waals, overeenstemmende toestanden en concentratie-afhankelijke parameters, vormt tot op de huidige dag het werktuig dat de chemisch ingenieur hanteert als hij mengseleigenschappen moet voorspellen. Dit werktuig is nu bekend onder de naam "one-fluid model" of "conformal solution theory".

Vroege successen: het vloeibaar maken van helium

Kamerlingh Onnes begon in de jaren tachtig van de vorige eeuw zijn experimentele werk in Leiden met het expliciete doel de 'permanente' gassen vloeibaar te maken. In die tijd was het cascadeproces in gebruik: het trapsgewijs afkoelen met behulp van een serie gassen van afdalende kritieke temperatuur. Het gebruik van methylchloride en ethyleen leidt tot een produktieproces van vloeibare zuurstof dat door Kamerlingh Onnes in 1892 in werking werd gesteld. Met vloeibare zuurstof kan men echter niet beneden het kritieke punt van waterstof komen. De joule-thomsontemperatuur, beneden welke een gas door expansie afkoelt, ligt echter veel hoger dan de kritieke en kon voor waterstof wel met vloeibare zuurstof worden bereikt. De vloeibaarmaking van waterstof moest echter wachten op de uitvinding van het dewarvat of de thermosfles (1892). Kamerlingh Onnes verloor de race tegen Dewar, die in 1898 waterstof vloeibaar maakte door het cascadeproces met de joule-thomsonexpansie te combineren. Dat Kamerlingh Onnes echter als winnaar tevoorschijn kwam in de vloeibaarmaking van helium (1908) dankte hij aan de wet van overeenstemmende toestanden. Door de eigenschappen van waterstof ver boven zijn kritieke punt te meten bij temperaturen bereikbaar met vloeibare zuurstof, en later die van helium bij temperaturen bereikbaar met vloeibare waterstof, kon hij, door gebruik te maken van de wet van overeenstemmende toestanden met gassen waarvan het gedrag reeds bekend was, een schatting maken van de kritieke temperatuur, de verdampingswarmte en andere parameters die hij nodig had voor het ontwerpen van zijn compressoren, pompen en warmtewisselaars. Zo schatte hij een jaar voor de vloeibaarmaking van helium de kritieke temperatuur op 5,3 K, slechts 0,1 K boven de waarde die wij nu kennen. Bij gelegenheid van het afscheid van Van der Waals van zijn leerlingen (11 juli 1908), twee dagen na de vloeibaarmaking, schreef Kamerlingh Onnes een enthousiaste brief naar zijn vriend waarin hij het werk van die historische dag beschreef. De ochtend van de 9^{e} was zijn staf om kwart voor zes begonnen met vloeibare waterstof te bereiden. Om een uur 's middags was er 22 liter klaar waarmee het apparaat werd gekoeld. ' Toen de laatste fles vloeibare waterstof aangekoppeld werd was er nog geen helium te zien. De toestel was echter bij een van de expansies volgelopen. Een weinig later werd dan ook het oppervlak gezien' ... 'Bij wat ik u nu schreef is uw theorie voortdurend leiddraad geweest. De kritische temperatuur van een permanent gas uit de isothermen te berekenen herinnert nog eens op nieuwe wijze aan uw dissertatie. De berekeningen zijn geheel volgens de wet van overeenstemmende toestanden geregeld. Daardoor geleid schatte ik – al heb ik dat nu niet zo op papier gezet – 20 liter (waterstof) nodig te hebben. Had ik een paar liter minder geschat dan had de proef geen resultaat opgeleverd, had ik veel meer geschat, dan had ik het niet raadzaam geacht ze met mijn hulpmiddelen te ondernemen.

De vloeibaarmaking van helium was het hoogtepunt maar tevens het eindpunt van een periode van bloei van de klassieke thermodynamica. De belangstelling van fysici voor dit werkgebied zou pas in de jaren dertig herleven. De verbindingsdraad die loopt van de vloeibaarmaking van helium naar het werk van Uhlenbeck en De Boer is die van de quantumeffecten die zich manifesteerden in het nieuwe, cryogene werkgebied.

Empirische schaalfactoren

Het toetsen van het beginsel van overeenstemmende toestanden kan geschieden door voor elke stof de betreffende fysische variabelen te reduceren of wel met de kritieke parameters, of wel met R en de twee parameters die de wisselwerking karakteriseren. Gewoonlijk zijn deze reductieparameters minder precies bekend dan de te reduceren grootheden zelf. Om de experimentele nauwkeurigheid zoveel mogelijk te handhaven stelde Kamerlingh Onnes voor om de eigenschappen van gassen op elkaar af te beelden door het gebruik van twee empirische schaalfactoren per paar. Deze methode werd door mij in 1960 opnieuw voorgesteld bij mijn toetsing van overeenstemmende toestanden in argon en xenon[2]; de methode werd op elegante wijze gemodificeerd door Beenakker en Van Eynsbergen in 1968, en culmineerde in twee artikelen van Kestin en medewerkers[3,4]. Dit laatste werk toont aan dat met twee empirische schaalfactoren per stof overeenstemmende toestanden simultaan gelden voor de tweede viriaalcoëfficiënt, viscositeit en diffusiecoëfficiënt van het verdunde gas, waarin interacties tussen meer dan twee deeltjes kunnen worden verwaarloosd. De bestudeerde gassen zijn de edelgassen, eenvoudige niet-polaire twee-atomige gassen en achttien van hun binaire mengsels over een zeer groot temperatuurgebied. In figuur 3 vindt men de geschaalde krommen voor de tweede viriaalcoëfficiënt en de

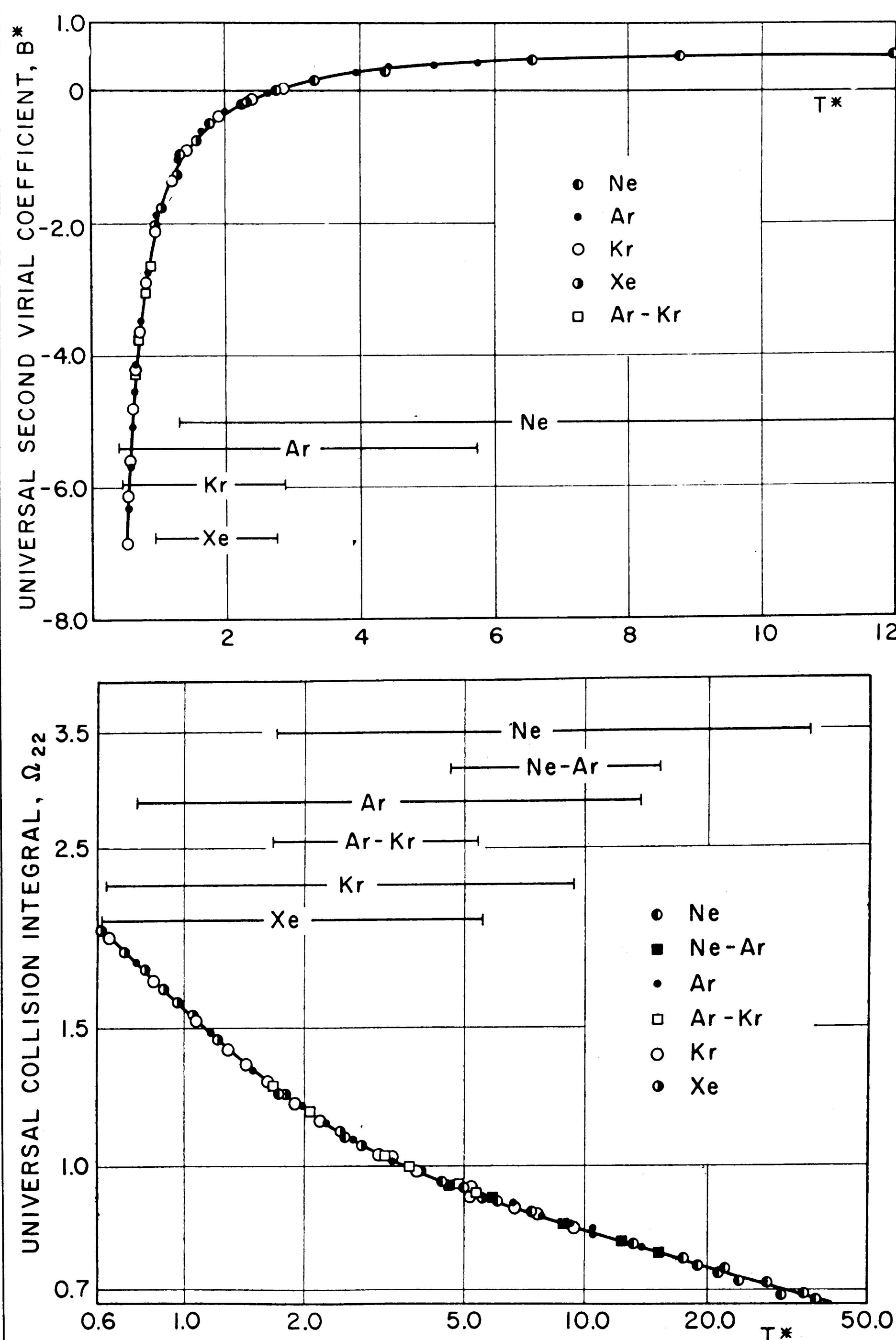


Fig. 3. Overeenstemmende toestanden met empirische schaalfactoren voor edelgassen en hun mengsels in het verdunde gas[3]*. Het beginsel geldt nauwkeurig en simultaan voor de tweede viriaalcoëfficient (boven) en de viscositeit (beneden) in een zeer groot temperatuurgebied. De horizontale lijnstukken duiden de meetgebieden aan voor de betrokken gassen. Grootheden worden na reductie weergegeven door het symbool van een sterretje te voorzien.*

viscositeit[3]. Zolang men zich beperkt tot de verdunde gasfase, geldt het principe van overeenstemmende toestanden met een nauwkeurigheid die die van de beste metingen benadert (0,1%). De zo verkregen empirische schaalfactoren wijken echter af van degene die men uit de kritieke parameters berekent, zoals mij eveneens was opgevallen toen ik de wet van overeenstemmende toestanden onderzocht voor argon en xenon[2]. Het werk van Kestin et al. documenteert afwijkingen van overeenstemmende toestanden voor kritieke parameters, tripelpuntswaarden en andere eigenschappen van verdichte systemen wanneer men de schaalfactoren van de verdunde gasfase gebruikt voor reductie. Wij komen hierop terug.

Overeenstemmende toestanden en intermoleculaire krachten

Pas in de jaren dertig werd het thema van Kamerlingh Onnes, overeenstemmende toestanden door gepostuleerde gelijkvormigheid van intermoleculaire krachten, weer opgenomen. Door Lennard-Jones was in 1924 een vorm voor de moleculaire wisselwerking ingevoerd die nu naar hem is genoemd:

$$V(r) = 4\epsilon\{(r/\sigma)^{-12} - (r/\sigma)^{-6}\}. \qquad (2)$$

De intermoleculaire afstand is aangegeven door r, ϵ stelt voor de wisselwerkingsenergie bij het potentiaalminimum, σ de afstand r waarvoor de potentiaal verdwijnt. Vergelijking (2) heeft een zekere theoretische rechtvaardiging, beschrijft de wisselwerking van sferische moleculen redelijk wel, en voldoet aan het criterium voor mechanische gelijkvormigheid. In 1938 toonden De Boer en Michels door een dimensie-argument aan dat de viriaalcoëfficiënten in de dichtheidontwikkeling van de druk van een gas overeenstemmende toestanden vertonen voor een potentiaal van deze vorm[5]. Door Pitzer (1939), Guggenheim (1945) en De Boer[6] (1948) werden de condities voor overeenstemmende toestanden gepreciseerd door uit te gaan van de statistisch-mechanische toestandsom. Mits de intermoleculaire krachten gelijkvormig zijn en paarsgewijs additief, de inwendige vrijheidsgraden onafhankelijk zijn van de intermoleculaire afstanden, en klassieke statistische mechanica kan worden gebruikt, geldt de wet van overeenstemmende toestanden voor de druk en voor alle evenwichtseigenschappen die niet afhangen van de inwendige vrijheidsgraden. De Boer en Van Kranendonk breidden het principe uit tot de transporteigenschap viscositeit (1948).

De afwijkingen van het principe die experimenteel zijn gevonden moeten dus worden toegeschreven aan het falen van een of meer van de bovenstaande condities. Voor de door Kestin et al. bestudeerde systemen staat het principe van gelijkvormigheid van krachten minder onder verdenking dan dat van paarsgewijze additiviteit van krachten. De geldigheid van klassieke statistische mechanica, tenslotte, is aan de orde gesteld in het werk van De Boer dat we nu bespreken.

Het principe van overeenstemmende toestanden in de quantummechanica

Reeds in het begin van deze eeuw was bekend dat de lichte gassen helium en waterstof opmerkelijke afwijkingen van het beginsel van overeenstemmende toestanden vertoonden vergeleken met zwaardere een- en twee-atomige gassen. In 1912 opperden Kamerlingh Onnes en Keesom in voetnoot 517 van hun lijvige artikel "Die Zustandsgleichung" het idee dat de hypothese van Planck die leidde tot quantisering van de faseruimte van oscillatoren in gebiedjes van de maat h, ook implicaties moest hebben voor de toestandsvergelijking. Dit idee werd weer opgevat door Byk in 1921; gebruikmakend van het beginsel van mechanische equivalentie voerde hij het dimensieloze werkingsquantum $h/(kT_c)^{1/2} M^{1/2} (V_c/N)^{1/2}$ in als derde

Tabel II.
Parameter van De Boer, $\Lambda^* = h\sigma\sqrt{m\epsilon}$

^3He	2,94	$^3He - ^4He$	2,75
^4He	2,55	$^4He - Ne$	1,38
Ne	0,53	$^4He - Ar$	0,88
Ar	0,17	$^4He - Kr$	0,76
Kr	0,09	$^4He - Xe$	0,67
Xe	0,06	$Ne - Ar$	0,34
H_2	1,73		
D_2	1,22		
N_2	0,23		

parameter in de dimensieloze vrije energie (m is de moleculaire massa, N het getal van Avogadro). Wanneer de waarde van deze derde parameter belangrijk wordt, kunnen afwijkingen worden verwacht van het beginsel van overeenstemmende toestanden. Dit is het geval voor helium en waterstof met hun lage waarden van T_c. Men voelt zich een beetje onbehaaglijk over dit huwelijk tussen het werkingsquantum uit de golfmechanica en het klassieke principe van mechanisch-equivalente beweging en over het feit dat de reductieparameters zelf zijn beïnvloed door quantumeffecten. Niettemin was Byks inzicht dat h expliciet moest optreden en dan alsnog dimensieloos moest worden gemaakt, juist. In 1936 deden Uhlenbeck en Beth de eerste quantumstatistische berekeningen van de tweede viriaalcoëfficiënt voor harde bollen als een ontwikkeling in h^2. De Boer en Michels formuleerden dit probleem in 1938 voor de lennard-jonespotentiaal (2). Zij gebruikten de potentiaalparameters ϵ en σ als reductieparameters en voerden als gereduceerd werkingsquantum in de grootheid:

$$\Lambda^* = \Lambda/\sigma = h/(\sigma\sqrt{m\epsilon}), \qquad (3)$$

die nu in de Engelse literatuur bekend staat als de 'De Boer parameter'. De fysische interpretatie die De Boer aan deze parameter gaf is dat Λ de de-brogliegolflengte voorstelt van de gemiddelde relatieve beweging van twee moleculen als de temperatuur gelijk is aan ϵ/k. In tabel II geven wij typische waarden voor Λ^*, voornamelijk ontleend aan referentie 4. Men ziet dat de parameter van De Boer waarden bereikt die groter zijn dan 1 voor ^3He, ^4He, H_2, D_2, en voor een aantal mengsels met deze gassen als component.

In de jaren veertig onderzocht De Boer systematisch de invloed van quantumeffecten op het thermodynamische gedrag. In 1948 formuleerde hij het quanteuze beginsel van overeenstemmende toestanden[6], hetgeen inhoudt dat de met moleculaire parameters gereduceerde thermodynamische eigenschappen van gassen bij

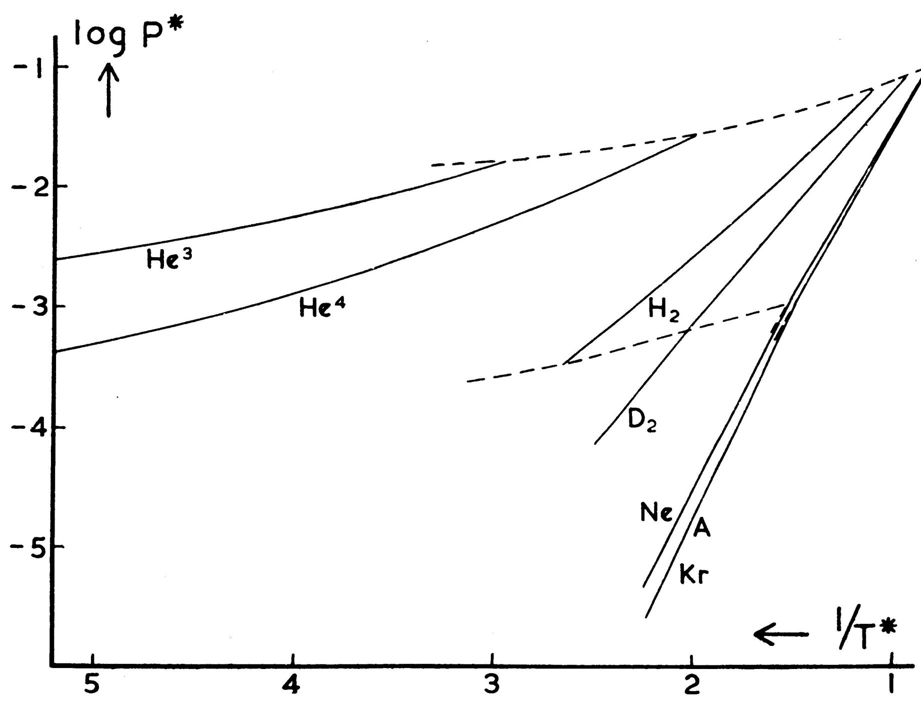


Fig. 4. Met moleculaire parameters gereduceerde dampspanningskrommen van lichte en zware gassen, volgens De Boer en Lunbeck[8]. De gestippelde lijnen verbinden de tripelpunten en de kritieke punten. De afwijkingen van overeenstemmende toestanden zijn bijzonder groot en dienen te worden toegeschreven aan quantumeffecten. Grootheden worden na reductie weergegeven door het symbool van een sterretje te voorzien.

corresponderende waarden van de onafhankelijke variabelen nog functies moeten zijn van de parameter Λ^*. De Boer en Blaisse[7] toonden aan dat de gereduceerde eigenschappen van de vaste edelgassen kunnen gerangschikt worden naar opklimmende waarden van Λ^*. De Boer en Lunbeck[8] ordenden een groot aantal eigenschappen van de lichtere gassen als functies van Λ^*. Hoe groot de afwijkingen van overeenstemmende toestanden zijn, kan men voor de dampspanningskromme zien in figuur 4, die is overgenomen uit hun artikel[8]. In het voetspoor van Kamerlingh Onnes voorspelden Lunbeck en De Boer de kritieke parameters en de dampspanning van ^3He voor deze waren gemeten. Zij maakten ook schattingen van de kritieke parameters en de tripelpuntsparameters van de waterstofisotopen HD, HT, DT en T_2.

Voor de beschrijving van de vloeistoffase berekenden De Boer en Lunbeck[9] de eerste quantumcorrectie in het celmodel van Lennard-Jones en Devonshire in een ontwikkeling naar machten van h^2. Hurst en ik hebben later de energieniveaus in het celmodel rechtstreeks berekend (1960). Uit onze berekeningen volgde dat zelfs in vloeibaar argon de quantumeffecten niét geheel verwaarloosbaar zijn, en dus mogelijk bijdragen aan de met de dichtheid groeiende afwijkingen van overeenstemmende toestanden voor de zware edelgassen[2,3].
Het quanteuze beginsel van overeenstemmende toestanden heeft toepassing gevonden in het beschrijven en verklaren van verschillen in thermofysische eigenschappen van de isotopen van lichte gassen, waaraan Beenakker en Knaap veel werk deden in de jaren zestig, en in het berekenen van de nulpuntsenergie van moleculaire vaste stoffen. Een recente toepassing is de voorspelling van het fasengedrag van atomaire waterstof en deuterium door Nosanov, die hiertoe de parameter van De Boer invoerde als een extra thermodynamische vrijheidsgraad. Spectaculaire metingen aan spingepolariseerde atomaire waterstof gebeuren door Silvera e.a. in het Amsterdams Natuurkundig laboratorium van Silvera[10].

Het is vooral de fysische aanpak van De Boer geweest die door velen is nagevolgd. Ofschoon aan een van de voorwaarden voor de geldigheid van overeenstemmende toestanden niet was voldaan, verwierp hij het beginsel niet, maar breidde het uit met behulp van een derde parameter. De schending van andere voorwaarden kan op soortgelijke wijze worden behandeld. Zo voerde Rowlinson (1951) het dipoolmoment in als een derde parameter, terwijl Pitzer voor niet-sferische moleculen de "acentric factor" invoerde, die grote populariteit heeft gevonden bij de chemische ingenieurs. De strengheid van De Boers formulering wordt echter zelden gehandhaafd. In de harde praktijk van de ingenieurswereld verwateren de moleculaire parameters snel tot empirische aanpassingsconstanten, en de verworven verbeterde beschrijving leidt niet tot verdie-

ping van de kennis van de moleculaire wisselwerking.

Universaliteit bij het kritieke punt

Het kritieke punt van een gas is een marginaal stabiel punt waarbij het gas zich voor het eerst in fasen kan verdelen. In het kritieke gebied is het gas uiterst samendrukbaar en de fasensplitsing wordt aangekondigd door fluctuaties in de dichtheid die zich over zeer vele moleculaire afstanden uitstrekken. Een maat voor de grootte van de fluctuaties is de correlatielengte, die bij het kritieke punt divergeert. In de klassieke beschrijving, waarvan de wet van Van der Waals het prototype is, worden deze fluctuaties verwaarloosd, en die beschrijving moet dus falen bij het kritieke punt. Zo voorspelt de klassieke theorie dat de top van de coexistentiekromme parabolisch is, terwijl hij in werkelijkheid een meer kubische vorm heeft en dat de soortelijke warmte C_v eindig blijft, terwijl hij in werkelijkheid divergeert.

In de laatste vijftien jaar is de studie van kritieke fluctuaties enorm ontwikkeld. De klassieke beschrijving is vervangen door de schaalwetten, ingevoerd door Widom (1965) en plausibel gemaakt door Kadanoff (1967), en is vervolgens op een meer solide fundering gezet door Wilson (1971) die de methode van de renormalisatiegroep invoerde, die op Nederlandse bodem bloeit dank zij het werk van Van Leeuwen en vele medewerkers.

Het anomale deel van het kritieke gedrag treedt naar voren wanneer de correlatielengte zeer groot wordt. Men kan zich nu, met Kadanoff, afvragen wat er gebeurt met de beschrijving van een systeem onder vergroting van de schaal waarop het wordt bekeken. Beschouwt men het eerst op de schaal van de gemiddelde moleculaire afstand a, en dan op een nieuwe schaal La, dan is de correlatielengte in de nieuwe schaal relatief L maal zo klein als op de oude; het nieuwe systeem is dus verder van zijn kritieke punt dan het oude. Ook zijn de krachten tussen de groepjes van L^d moleculen in het nieuwe systeem (d = dimensie) niet dezelfde als die tussen de moleculen in het oude systeem. Men kan zich voorstellen dat men het nieuwe systeem uit het oude zou kunnen verkrijgen niet alleen door de schaalverandering, maar ook door het oude systeem van zijn kritieke punt te verwijderen. Dit laatste kan gebeuren door ieder van de twee onafhankelijke variabelen, gemeten vanaf het kritieke punt, te vermenigvuldigen met een macht van de schaalfactor L. Door het anomale deel van de vrije energie voor deze twee transformaties te identificeren, vindt men dat het aan een gegeneraliseerd beginsel van homogeniteit moet voldoen. Zoals altijd het geval is bij homogene functies, kan men dan door de variabelen op geschikte wijze te combineren één onafhankelijke variabele elimineren. Zo verkrijgt men bijvoorbeeld voor de toestandsvergelijking Widoms schaalwet:

$$\Delta\mu^*/\{D\,\Delta\rho^*|\,\Delta\rho^*|^{\,\delta-1}\} = g(x),$$

$$X = X_0\;\Delta T^*/|\,\Delta\rho^*|^{1/\beta}. \qquad (3)$$

Het met kritieke parameters gereduceerde chemische potentiaalverschil $\Delta\mu^*$ van een gas wordt geschaald met een macht δ van het gereduceerde dichtheidsverschil $\Delta\rho^* = (\rho - \rho_c)/\rho_c$; het is dan een functie $g(x)$ van één variabele x, die evenredig is met het gereduceerd temperatuurverschil $\Delta T^* = (T - T_c)/T_c$ geschaald met een macht $1/\beta$ van $\Delta\rho^*$. De schaaltheorie voorspelt dat de kritieke exponenten δ en β, en de schaalfunctie $t(x)$ dezelfde zijn voor alle gassen: waarden van δ en β, en de functie $g(x)$ kunnen worden berekend met de methode van de renormalisatiegroep. Alleen de twee constanten D en x_0 kunnen nog van stof tot stof verschillen.

Het succes van de schaalhypothese blijkt uit figuur 5. Hier ziet men de volgens (3) geschaalde chemische potentiaal als functie van de variabele x voor vijf gassen, waaronder een edelgas, Xe, een gas met niet-sferische moleculen, CO_2, twee quantumgassen, ^3He en ^4He, en een geassocieerde stof, H_2O. Ofschoon deze vijf stoffen niet aan de wet van overeenstemmende toestanden voldoen (tabel I), vallen de volgens (3) geschaalde chemische potentialen in een gebied, $0{,}01 < (T - T_c)/T_e < 0{,}1$, rond het kritieke punt op een universele curve.[11]

Het beginsel van universaliteit bij het kritieke punt reikt echter nog veel verder.

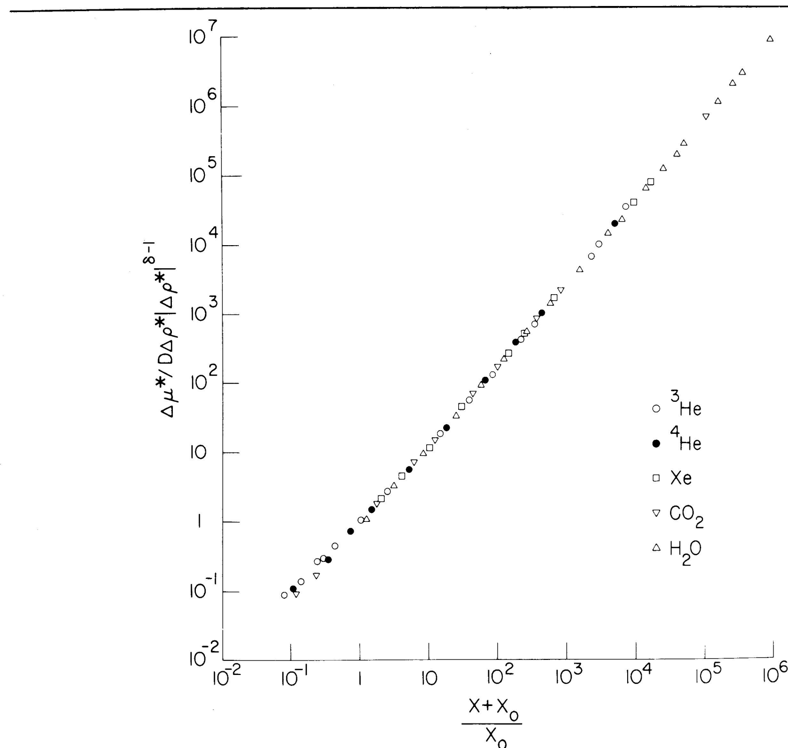


Fig. 5. Het geschaalde chemische-potentiaalverschil $\Delta\mu^*/(D\,\Delta\rho^*)|\,\Delta\rho^*|^{\delta-1}$ van vijf gassen in het kritieke gebied als functie van het geschaalde temperatuursverschil x. Voor elk gas zijn twee vrije parameters, D en x_0, gebruikt[11]*. De wet van overeenstemmende toestanden geldt niet voor deze vijf gassen.*

Dat men het systeem op een grovere schaal dan de moleculaire mag beschouwen is een gevolg van het feit dat de correlatielengte groot is. Dan mag ook de gedetailleerde vorm van de moleculaire wisselwerking niets uitmaken, noch het feit of de moleculen zich al dan niet op roosterplaatsen bevinden. Het isingmodel, bijvoorbeeld, is een theoretisch model voor de ferromagnetische fasenovergang, waarbij magnetische spins, die omhoog of omlaag kunnen wijzen, op een rooster zijn geplaatst en slechts in wisselwerking staan met hun naaste buren. Door 'spin omhoog' te vervangen door 'bezet roosterpunt' en 'spin omlaag' door 'lege plaats' verkrijgt men een kunstmatig model voor de gas-vloeistofovergang, het roostergas; ook is een transcriptie mogelijk naar een model voor orde-war-overgangen in binaire legeringen. De universaliteitshypothese zegt dat alle systemen die dezelfde ruimtedimensie d (hier 3) en spindimensie n (hier 1) hebben, in het kritieke gebied kunnen worden omschreven met dezelfde schaalfunctie $g($ en dezelfde kritieke exponenten β e· Kan het gedrag van ferromagneten n. 1, binaire legeringen, het isingmodel ... alle fluïda worden beschreven met de kromme van figuur 5? Nu moeten we voorzichtig zijn. Het beginsel van universaliteit doet slechts uitspraken over het thermodynamische gedrag dicht bij het kritieke punt,

waar de correlatielengte groot is. Al kan de theorie nu ook hogere termen in een ontwikkeling rond het kritieke punt voorspellen, elke nieuwe term brengt een nieuwe ongespecificeerde coëfficiënt mee, zodat het universele karakter snel verloren gaat. De gegevens gebruikt in figuur 5 gaan, zoals we ons nu realiseren, het asymptotische gebied ($|T - T_e|/T_c < 10^{-3}$) reeds ver te buiten en de universele kromme is ten onrechte verkregen door voor de kritieke exponenten waarden te gebruiken die van de theoretische circa 10% verschillen. Gezien het succes van de empirische schaling lopen de niet-universele correcties op het schaalgedrag voor deze vijf gassen kennelijk niet te ver uiteen, maar er is geen enkele reden om te verwachten dat dit ook voor andere leden van deze universaliteitsklasse zo zou zijn.

Het beginsel van overeenstemmende toestanden geldt onder de voorwaarde dat krachten tussen de moleculen gelijkvormig en additief zijn, en quantumeffecten kunnen worden verwaarloosd; het strekt zich dan uit over de gehele fasenruimte van de betrokken fluïda. Het beginsel van universaliteit geldt ongeacht de aard van de krachten (mits kort van dracht) of de aanwezigheid van quantumeffecten; het geldt niet alleen voor fluïda maar ook voor alle andere systemen in dezelfde universaliteitsklasse, zoals ferromagneten met $n = 1$, binaire legeringen met orde-wanorde overgangen en het isingmodel; maar het beperkt zich tot de beschrijving van het anomale thermodynamische gedrag in een klein gebied rond het kritieke punt en kan daarom het beginsel van overeenstemmende toestanden niet vervangen.

Prof. P.H.E. Meijer, dr. H.P.R. Frederikse en prof. P.J. Brussaard verdienen dank voor hun opbouwende kritiek.

Referenties

1. P.H. van Konynenburg en R.L. Scott: Phil. Trans. Roy. Soc. London **A298** (1980)495.
2. J.M.H. Levelt: Physica **26** (1960)361.
3. J. Kestin, S.T. Ro en W. Wakeham: Physica **58** (1972)165.
4. J. Kestin, H.E. Khalifa, S.T. Ro en W.A. Wakeham: Physica **88A** (1977)242.
5. J. De Boer en A. Michels: Physica **5** (1948) 945.
6. J. De Boer: Physica **14** (1948)139.
7. J. De Boer en B.S. Blaisse: Physica **14** (1948)149.
8. J. De Boer en R.J. Lunbeck: Physica **14** (1948)510.
9. J. De Boer en R.J. Lunbeck: Physica **14** (1948)520.
10. L.H. Nosanow: J. Phys. Colloq. **41**C7 (1980) 1; I.F. Silvera en J.T.M. Walraven: J. Phys Phys. Colloq. **41**C7 (1980) 137; J.T.M. Walraven en I.F. Silvera: J. Phys. Colloq. **41**C7 (1980) 147.
11. J.V. Sengers en J.M.H. Levelt-Sengers: *Critical phenomena in classical fluids*. In: Progress in Liquid Physics, C.A. Croxton, ed., Wiley, U.K. (1978) p. 103.

Theorie van de grenslaag bij fasescheiding

J.M.J. van Leeuwen

Bij een fase-overgang kunnen eigenschappen sprongsgewijs van de ene naar de andere fase veranderen. Zo is bij de damp-vloeistof overgang een verandering van de dichtheid met een factor 1000 niet ongewoon. Wanneer de twee coëxisterende fasen door een uitwendige oorzaak (bijvoorbeeld de zwaartekracht) ruimtelijk gescheiden worden, veranderen die eigenschappen in het grensvlak macroscopisch gezien discontinu, maar op microscopische schaal is er een grenslaag waarin de eigenschappen continu veranderen. Het profiel van de grenslaag is van praktisch belang voor ontmenging van binaire legeringen en vloeistofmengsels. Theoretisch wordt de grenslaag erg interessant in de buurt van een kritiek punt waar het onderscheid tussen de fasen verdwijnt en de grenslaag een zeer grote dikte kan bereiken.

Er zijn verschillende systemen zoals damp-vloeistof, binaire legeringen en magnetische systemen waar de grenslaag op analoge wijze tot stand komt. De meest representatieve parameter voor zo'n grenslaag is de orde-parameter; in bovengenoemde voorbeelden respectievelijk de dichtheid, de concentratie en de magnetisatie.

In dit artikel wordt aandacht gegeven aan de theorie van het profiel van de orde-parameter in de grenslaag en in het bijzonder aan de vraag of de fasescheidende kracht (zwaartekracht) een belangrijke invloed heeft op dit profiel.

Klassieke Theorie

De klassieke grenslaagtheorie gaat via Cahn en Hilliard[1] terug naar Van der Waals[2]. We zullen deze theorie schetsen in de context van het Ising-model. Weliswaar is dit een vrij schematisch model voor bovengenoemde systemen maar het bevat de essentie van het probleem. Het Ising-model is gedefinieerd als een rooster waarop spins s_i zitten, die slechts twee standen $s_i = \pm 1$ kunnen innemen. De energie E van een spinconfiguratie wordt gegeven door de uitdrukking:

$$E = -J \sum_{<ij>} s_i s_j - \sum_i H_i s_i. \qquad (1)$$

De eerste term bevat de wisselwerking tussen een nabuurpaar van roosterplaatsen i en j. Als de koppelingsconstante $J > 0$, is het energetisch voordelig om naburige spins hetzelfde teken te geven, hetgeen tot ferromagnetisme kan leiden. De tweede term geeft de invloed van een uitwendig magneetveld H_i op een spin s_i. De kans op een spinconfiguratie is evenredig met exp $-E/kT$.

Als $H_i > 0$ zal de magnetisatie $m_i = \langle s_i \rangle$ naar een positieve waarde streven en bij $H_i < 0$ naar een negatieve waarde. Wanneer de temperatuur T beneden een kritieke waarde T_c daalt blijft m een van nul verschillende waarde houden als $H \to 0$: de spontane magnetisatie, die het teken heeft van H. De twee fasen die bij $H = 0$ en $T < T_c$ coëxisteren hebben een tegengestelde (spontane) magnetisatie m_{sp}.

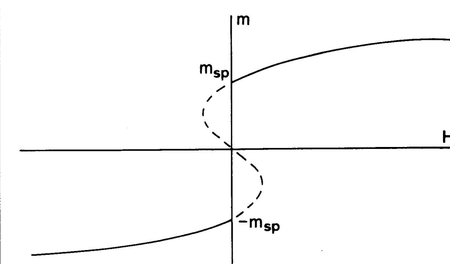
De fasen kunnen gescheiden worden door het veld H_i van de plaats i te laten afhangen, bijvoorbeeld als $H_i = gz_i$ waarbij z_i de hoogte van roosterplaats i is. Met opzet is de letter g voor de evenredigheidsconstante gekozen omdat hij dezelfde rol speelt als de zwaartekrachtsversnelling bij vloeistof-damp evenwicht. In zo'n situatie zal het gebied met $z_i > 0$ naar een magnetisatie m_{sp} tenderen en $z_i < 0$ naar $-m_{sp}$. Rond het vlak $z_i = 0$ ontstaat een grenslaag waar een geleidelijke overgang van m_{sp} naar $-m_{sp}$ plaats vindt.

De eenvoudigste theorie hiervoor is de gemiddelde veldbenadering (mean field: MF-benadering). Deze houdt in dat de magnetisatie m_i niet alleen door H_i bewerkt wordt maar ook door de aanwezige magnetisatie m_{i+s} op de buurplaatsen $i + s$ van i. In formule:

$$m_i = \text{tgh}\,(H_i + J \sum_s m_{i+s})/kT. \qquad (2)$$

Voor een homogeenveld $H_i = H$ leidt dit

Fig. 1. De magnetisatie m als functie van het veld H voor $T < T_c$ volgens de MF-benadering.





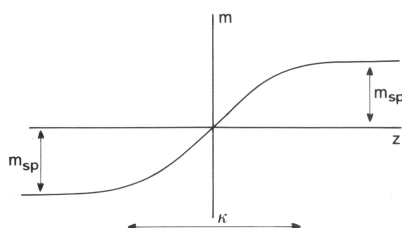
Prof. dr. J.M.J. van Leeuwen (49) studeerde de theoretische natuurkunde aan de Universiteit van Amsterdam en promoveerde in 1962 bij prof. dr. J. de Boer op diagramtechnieken in de statistische mechanica. Na zijn promotie trad hij in dienst van de Katholieke Universiteit te Nijmegen en werkte aan kinetische theorie, elektrisch geleidingsvermogen, He-mengsels en kritische verschijnselen. Hij was in die periode ook post-doctoraal research fellow aan Cornell University in Ithaca (N.Y.) en aan het National Bureau of Standards in Washington (D.C.), visiting associate professor aan de Rockefeller University in New York en associate professor aan de Temple University in Philadelphia. In 1979 werd hij benoemd tot hoogleraar in Delft. In de loop der jaren is zijn onderzoeksterrein verschoven van de theorie van correlaties in vloeistoffen naar die van kritieke verschijnselen en in het bijzonder naar de renormalisatietheorie voor spinsystemen.

tot een homogene magnetisatie $m_i = m(H)$ en deze functie is geschetst in figuur 1. De magnetische toestandsvergelijking $m(H)$ vertoont veel overeenkomst met de toestandsvergelijking van Van der Waals voor vloeistoffen. In het bijzonder de (gestippelde) slinger die voor $T < T_c$ optreedt is analoog. Deze slinger maakt dat er bij $H = 0$ twee van nul verschillende waarden voor m overblijven als $H \to 0$ en verklaart dus de spontane magnetisatie.

Wanneer H_i van de positie van i afhangt is (2) moeilijker op te lossen. Voor $H_i = gz_i$ en g klein is bij niet al te lage temperaturen te verwachten dat m_i geleidelijk van z_i afhangt en we benaderen:

$$\sum_s m_{i+s} = c\, m_i + a^2\, \partial^2 m_i/\partial z_i^2 + \ldots, \qquad (3)$$

Fig. 2. Het profiel van de magnetisatie m in de grenslaag.



waarbij c het aantal naasteburen is en a de roosterafstand. Substitutie van (3) in (2) resulteert in een differentiaal-vergelijking voor $m_i = m(z_i)$. In figuur 2 is een oplossing geschetst voor $g \to 0$. Men kan zeggen dat dit profiel een uitgesmeerde reflectie is van de toestandsvergelijking. Opmerkelijk is dat een profiel overblijft voor $g \to 0$, terwijl $g = 0$ alleen een homogene magnetisatie kan geven. Blijkbaar is de enige functie van het magneetveld $H_i = gz_i$ om de symmetrie te breken en is de grootte van g niet van belang.

De dikte van κ van de grenslaag is in het algemeen van de orde van de roosterafstand a maar wanneer T de kritieke T_c benadert divergeert κ als:

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-\nu} \quad \text{met} \quad \nu = 1/2. \qquad (4)$$

Bezwaren tegen de klassieke theorie

De klassieke theorie heeft verschillende zwakke punten. De MF-benadering is onbevredigend vooral in de buurt van T_c. De kritieke eigenschappen worden door de MF-benadering kwalitatief verkeerd gegeven. De schaaltheorie van Kadanoff[3] en Widom[4] geeft een beschrijving van het kritiek gedrag waarin de singulariteiten van de thermodynamische functies gegeven worden door samenhangende exponenten die in het algemeen willekeurige getallen zijn en geen eenvoudige gebroken getallen zoals de MF- en andere conventionele benaderingen die geven. Daarom moet de exponent $\nu = 1/2$ in (4) gewantrouwd worden. Experimenteel[12] vindt men inderdaad dat de grenslaagdikte sterker divergeert met een exponent $\nu \simeq 0{,}67$. Het intrigerende van deze kritieke exponenten is dat ze universeel zijn ondanks de willekeurig aandoende waarde.

Fisk en Widom[5] hebben dit bezwaar tegen de klassieke theorie ondervangen. Hun observatie is dat het profiel tot stand komt door een balancering van het effect van de tweede term in (3) en van de eerste term in (3) die op zich zelf tot de lokale, dat wil zeggen door H_i gedicteerde waarde van m_i zou leiden. Dus de tweede afgeleide van het profiel wordt door de toestandsvergelijking bepaald. Als we nu de klassieke toestandsvergelijking door de moderne vervangen dan krijgen we een profiel dat in overeenstemming is met de schaalwetten. De waarde van ν zoals die uit de schaalwetten volgt, is inderdaad $\nu = 0{,}67$ als we daarvoor de experimentele gegevens van de homogene fase nemen. De aansluiting van de Fisk-Widom-theorie met het experiment is bevredigend voor zover als de details van de grenslaag meetbaar zijn.

Opmerkelijk is dat de fase-scheidende kracht geen rol speelt bij de tot standkoming van de vorm van het profiel. We zullen later zien dat dit bedenkelijk is. Verder kleeft er aan deze procedure een irriterend theoretisch bezwaar. Het profiel ziet vooral het deel van de toestandsvergelijking dat op het coëxistentiegebied slaat (de slinger in de kromme). Dit stuk van de kromme is niet meetbaar en theoretisch kan men bewijzen dat $m(H)$ een continu stijgende functie is met eventueel een sprong. De toestandsvergelijking die Fisk en Widom hanteren is dus een ongeoorloofde extrapolatie. Aan zo'n extrapolatie, die niet op strikt evenwicht kan slaan, is wel behoefte onder andere voor het verschijnsel van spinodale decompositie. Omdat het grenslaagprofiel meetbaar is (met behulp van lichtverstrooiïng) zou men eerder de zaak moeten omdraaien en de extrapolatie van de toestandsvergelijking op het grenslaagprofiel baseren.

Renormalisatietheorie

Het ligt voor de hand om voor een bevredigende theorie van de grenslaag naar de renormalisatietheorie te kijken. Deze door Wilson[6] opgezette theorie geeft een mogelijkheid de kritieke exponenten te berekenen en de universaliteit er van vast te stellen. Universaliteit veroorlooft ons ook om bij zulke vereenvoudigde modellen als het Ising-model te blijven, omdat de kwalitatieve aspecten in het model en de werkelijkheid dezelfde zullen zijn.

Het principe van de renormalisatietheorie berust op het feit dat er een verband gelegd kan worden tussen twee systemen met een verschillende maar vergelijkbare hamiltoniaan $\mathcal{H}$ en $\mathcal{H}'$. De hamiltoniaan is de uitdrukking die in de exponent van de Boltzmann-factor verschijnt om het relatieve gewicht van een configuratie te geven. Impliciet bevat $\mathcal{H}$ dus ook het aantal deeltjes N (vrijheidsgraden, spins) en de temperatuur T, naast de interactieparameters zoals het veld H, de naaste-burenkoppeling J enz. $\mathcal{H}'$ is een hamiltoniaan met minder vrijheidsgraden dan $\mathcal{H}$. Een verband tussen $\mathcal{H}$ en $\mathcal{H}'$ ontstaat door het middelen over ongevaarlijke vrijheidsgraden. In de veldentheoretische aanpak zijn dat de snel variërende componenten van het orde-parameterveld. Men kan ook een methode volgen, die speciaal in het Ising-model werkt, waarbij blokken van spins tot een nieuwe effectieve spin verenigd worden en $\mathcal{H}'$ is dan de effectieve hamiltoniaan voor deze nieuwe spins.

Herhaald toepassen van de renormalisatie levert een rij $\mathcal{H}, \mathcal{H}', \mathcal{H}'', \ldots$ de renormalisatie trajectorie in de $\mathcal{H}$-ruimte. Langs een trajectorie ligt een rij systemen met vergelijkbare eigenschappen. Correspondeert de begin $\mathcal{H}$ met een situatie van coëxisterende fasen dan ligt de hele trajectorie in het coëxistentie gebied. Renormalisatie is op te vatten als een stroom langs de renormalisatie trajectoriën. Een schets van de projectie van deze stroom in het T-H-vlak voor het Ising-model is gegeven in figuur 3. Trajectoriën mogen fasescheidingslijnen niet doorkruisen en monden

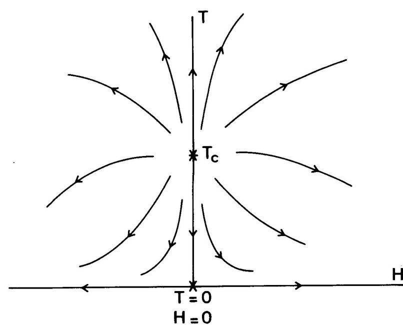


Fig. 3. Renormalisatie stroompatroon geprojecteerd op de T-H-ruimte van het Ising-model.

uit in vaste punten. Het Ising-model heeft onder andere vaste punten voor $H = 0$ en $T = 0$, $T = T_c$ en $T = \infty$. Punten met $T > T_c$ stromen naar $T = \infty$ en met $T < T_c$ naar $T = 0$. De eindpunten geven het systeem onder extreme omstandigheden. Een situatie $T > T_c$ gaat naar de volledige wanordelijke situatie bij $T = \infty$ en een systeem met $T < T_c$ eindigt bij volledige orde op $T = 0$.

Een renormalisatietransformatie is slechts van waarde wanneer de eigenschappen van de systemen langs de trajectorie op eenvoudige wijze met elkaar in verband gebracht kunnen worden. In eerste instantie betreft dat de thermodynamische eigenschappen, maar ook de correlatiefuncties en het grenslaagprofiel kan langs de trajectorie bestudeerd worden. De eigenschappen van de coëxisterende fasen kunnen gevonden worden door te analyseren hoe ze langs de trajectorie veranderen en hoe ze bij het eindpunt $T = 0$ zijn. De kritieke singulariteiten volgen uit de manier waarop de stroom stagneert bij $T = T_c$. Met name de veldentheoretische aanpak heeft via de ϵ-expansie (ϵ = 4 minus de dimensie van het systeem) met indrukwekkende precisie de kritieke exponenten berekend.[7] Bijvoorbeeld vindt men voor ν de waarde 0,6300 ± 0,0008 hetgeen binnen de experimentele meetnauwkeurigheid valt.

Toepassing van de renormalisatietheorie op het grenslaagprofiel betekent dat men het profiel moet berekenen uit het profiel op $T = 0$ en uit de manier waarop het transformeert langs de trajectorie. Het ligt voor de hand om bij $T = 0$ een scherp grensvlak te veronderstellen. Zo kan men uit de renormalisatievergelijking het profiel vastleggen bij eindige T zonder te moeten leunen op de extrapolatie van de toestandsvergelijking in het coëxistentiegebied. In feite wordt een nauwer verband gelegd met de correlatiefuncties, waardoor de exponent ν in (4) dezelfde wordt als waarmee de correlatielengte divergeert bij T_c. De resultaten van de renormalisatietheorie sluiten aan bij de uitkomsten van Fisk en Widom.

Oppervlakte golven

Tot nu toe hebben we ons weinig bekommerd om de vraag welke configuratie significant bijdragen tot de grenslaagdikte. Gaan we uit van een ideaal grensvlak op $z = 0$ dan kunnen we twee typen onderscheiden: golven in het grensvlak en het verschijnen van eilandjes van $-$spins voor $z > 0$ en + spins voor $z < 0$.

Buff, Lovett en Stillinger[8] hebben naar de invloed van golven gekeken. Zij gaan uit van een grensvlak dat een oppervlaktespanning σ_0 heeft. Een golf leidt tot vergroting van het grensvlak en zal een extra energie bevatten gelijk aan σ_0 maal de oppervlaktevergroting. Daarnaast verzet de zwaartekracht zich tegen het ontstaan van golf. Als $h(x,y)$ de hoogte van de golf ten opzichte van het ideale grensvlak is zal de energie E van een golf met niet al te kleine golflengte gegeven worden door:

$$E(h) = \int_S \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\ \{\sigma_0\,|\nabla h|^2 + g\Delta\rho h^2\}/2. \qquad (5)$$

De eerste term vertegenwoordigt de oppervlaktevergroting en de tweede term is de potentiële energie van een kolom ter hoogte h en een verschil massadichtheid $\Delta\rho$. Een golf komt voor met een kans gegeven door $\exp{-E/kT}$. De golven leiden tot een modificatie van σ_0 en ook tot een grenslaagdikte κ. Voor $g \to 0$ volgt in dominante orde het verontrustende resultaat:

$$\kappa \sim \{(kT/\sigma_0)\log(\sigma_0^2/g\Delta\rho kT)\}^{\frac{1}{2}}. \qquad (6)$$

Dus als $g \to 0$ divergeert κ. Voor een grenslijn tussen twee coëxisterende fasen in twee dimensies zou het nog erger zijn omdat dan $\kappa \sim g^{-\frac{1}{4}}$. Dus de zwaartekracht moet eindig blijven wil de grenslaag niet onbeperkt groeien. De lange golven zijn hieraan debet en voor deze is (5) correct. Dit werpt een schaduw over alle voorgaande beschouwingen waarin de limiet $g \to 0$ ongevaarlijk leek zoals in de MF-benadering en de daarop geënte theorieën. Omdat de logaritme maar weinig met g verandert is het effect niet dramatisch. Voor water bij kamertemperatuur bedraagt de logaritme in (6) een factor 6, zodat de schaal van κ nog steeds door $(kT/\sigma_0)^{\frac{1}{2}}$ bepaald wordt die van de orde van 10^{-8} cm is.

De vraag blijft wat de betekenis is van deze continuüm beschouwing voor een microscopisch model.

Het SOS-model

Een microscopisch model waarin de importantie van oppervlaktegolven bestudeerd kan worden is het SOS-model (SOS = Solid On Solid), een model dat uit de kristalgroei stamt. We kunnen het beschouwen als een ontaard geval van het Ising-model waarin de koppelingsconstante J in één richting (de z-richting) oneindig wordt. Deze limiet beperkt het aantal configuraties die tot de grenslaag bijdragen drastisch. Eilandjes van verkeerde spin zijn zonder meer uitgesloten omdat de creatie daarvan oneindig veel meer energie zou vragen. Wanneer er een grensvlak in het systeem loodrecht op de z-as geforceerd wordt zijn alleen deviaties van het ideale grensvlak mogelijk waarbij geen extra z-binding verbroken zijn. Dit betekent een effectieve beperking tot oppervlaktegolven die ook niet mogen overhangen (zie figuur 4).

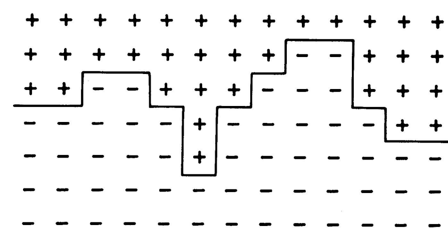


Fig. 4. SOS-configuratie in het Ising-model. De getrokken lijn is de hoogte h tussen de twee fasen.

Het SOS-model is een substantiële reductie van het Ising-model, maar niettemin nog steeds niet oplosbaar in drie-dimensies. De spinconfiguraties die meedoen kunnen beschreven worden door een discrete functie h die aangeeft waar het scheidingsvlak tussen + en $-$ spins ligt. De energie van de toestand is evenredig met de extra grootte van het scheidingsvlak (dat wil zeggen het aantal verkeerde verbindingen in de x- en y-richting) en met een magnetische veldterm:

$$E(h) = -J \sum_{<ij>} |h_i - h_j| - \tfrac{1}{2}\, g \sum_i h_i^2, \qquad (7)$$

i en j doorlopen nu een twee $(d-1)$ dimensionale verzameling en h_i alle waarden 0, ± 1, ± 2, ... (7) is een discrete versie van (5) en dit stelt ons in staat om de conclusie van Buff, Lovett en Stillinger op microscopisch niveau na te gaan. De tweedimensionale versie van (7) is exact oplosbaar[9] en leidt inderdaad voor alle T tot een divergentie van κ als $g^{-\frac{1}{4}}$ zoals de oppervlaktegolven-theorie voorspelt.

Het 3-dimensionale SOS-model (7) heeft een nieuw verschijnsel: de verruwingstemperatuur T_r het eerst ontdekt in de kristalgroei[10]. Voor $T > T_r$ gedraagt het SOS-model zich als de oppervlaktegolventheorie voorspelt, voor $T < T_r$ blijft het oppervlak glad en eindig van dikte als $g \to 0$. De renormalisatietheorie van Kosterlitz en Thouless[11] kan dit verschijnsel verklaren en de aard van deze faseovergang in de grenslaag vaststellen. Het blijkt dat de overgang in de oppervlakte vrije energie uiterst zwak is: van ∞-hoge orde, dus alle afgeleiden continu.

Hiermede zijn we aangeland op een terrein

waar veel interessante verbanden, onder andere met het ontstaan van vortices in twee-dimensionale systemen, gelegd kunnen worden en wat nog volop in ontwikkeling is. De hoop is dat langs deze weg een volledig bevredigende theorie van de grenslaag zal volgen.

Referenties
1. J.W. Cahn en J.E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258.
2. J.D. van der Waals: Z. Phys. Chem. **B** (1894) 657.
3. L.P. Kadanoff: Physics **2** (1966) 263.
4. B. Widom: J. Chem. Phys. **43** (1965) 3898.
5. S. Fisk en B. Widom: J. Chem. Phys. **50** (1969) 1357.
6. K.G. Wilson: Phys. Rev. **B4** (1971) 3174.
7. J.C. Le Gillou en J. Zinn-Justin: Phys. Rev. Letters **39** (1977) 95.
8. F.P. Buff, R.A. Lovett en F.H. Stillinger: Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 621.
9. J.M.J. van Leeuwen en H.J. Hilhorst: Physica **107A** (1981) 319.
10. J.D. Weeks, G.H. Gilmer en H.K. Leamy: Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 549.
11. J.M. Kosterlitz en D.J. Thouless: J. Phys. C **6** (1973) 118.
12. J.S. Huang en W. Webb: J. Chem. Phys. **50** (1969) 3677.

Katastrofe-theorie; kwalitatieve theorie van niet-lineaire dynamische systemen

J. Hijmans



Prof. dr. J. Hijmans (1923) studeerde wis- en natuurkunde aan de Universiteit van Amsterdam, waar hij in 1956 promoveerde bij prof. dr. J. de Boer op een proefschrift over orde-wanorde-overgangen. Van 1957 tot 1969 werkte hij bij de afdeling fundamentele fysica van het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam, van waaruit hij in 1964/1965 een sabbatsjaar doorbracht aan de University of California te la Jolla bij prof. dr. B.H. Zimm. In 1969 werd hij benoemd tot lector aan de Universiteit van Amsterdam, waar hij tot op heden werkzaam is op het Instituut voor Theoretische Fysica. Zijn belangstelling richt zich in hoofdzaak op de statistische fysica van fase-overgangen en de laatste jaren ook op de fysica van niet-lineaire dynamische systemen.

De katastrofe-theorie houdt zich niet specifiek bezig met onheil, maar met onverwacht of abrupt verlopende, kwalitatieve overgangsverschijnselen. De theorie dankt zijn naam aan de Franse wiskundige René Thom, die met zijn in 1972 gepubliceerde boek "Stabilité structurelle et morphogenèse"[1] enige opwinding teweegbracht; aanvankelijk alleen onder zijn vakbroeders in de algebraïsche topologie, maar later ook in een veel bredere kring van biologen, sociologen, psychologen, fysici en chemici. Aan deze snelle opmars van de katastrofe-theorie waren de populariserende lezingen van de Engelse wiskundige Christopher Zeeman[2] en andere propagandisten zeker niet vreemd. Zowel de opwinding onder bewonderaars als de kritiek van de zijde van de ongelovigen[3] vinden hun verklaring ongetwijfeld in het wat ongebruikelijke karakter van de theorie. Katastrofe-theorie is namelijk geen kwantitatieve, van welomschreven grondprincipes uitgaande, theorie, die via exact geformuleerde wetten uitmondt in kwantitatieve, experimenteel toetsbare voorspellingen, maar een op universaliteit gerichte, algemene methodologie voor het klassificeren en herkenbaar maken van kwalitatieve overgangsverschijnselen en voor het identificeren van de relevante variabelen, die voor het verloop van die verschijnselen bepalend zijn.

Toestands- en controlevariabelen

In de katastrofe-theorie[4] maakt men onderscheid tussen twee soorten variabelen: de *toestandsvariabelen*, vergelijkbaar met de extensieve grootheden ("densities") in de thermodynamica, en meestal aangeduid met $x_1, x_2, ..., x_n$, zijn de variabelen waarin het verloop van het bestudeerde proces wordt uitgedrukt. De waarden van deze grootheden kunnen sprongen of abrupte veranderingen ondergaan, die als 'katastrofes' worden aangeduid. De *controlevariabelen*, vergelijkbaar met de intensieve- of reservoirparameters ("fields") in de thermodynamica, hier aangeduid met $u_1, u_2, ..., u_m$, zijn de variabelen, waarmee het systeem gestuurd kan worden en die bepalen of een overgang al of niet plaats kan vinden.

Als voorbeeld kan men denken aan een systeem van elkaar beïnvloedende chemische reacties. Hierbij zijn dan de concentraties $x_1, x_2, ..., x_n$ van de n stoffen die bij die reacties geproduceerd of verbruikt worden de toestandsvariabelen, terwijl de temperaturen, drukken en chemische potentialen, die voor het verloop van de reacties bepalend zijn, de rol van controlevariabelen spelen. Een dergelijk proces wordt beschreven door een systeem van n gekoppelde 1[e] orde differentiaalvergelijkingen:

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= A_1(x_1, x_2, ..., x_n; \\ &\qquad u_1, u_2, ..., u_m) \\ dx_2/dt &= A_2(x_1, x_2, ..., x_n; \qquad (1) \\ &\qquad u_1, u_2, ..., u_m) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ dx_n/dt &= A_n(x_1, x_2, ..., x_n; \\ &\qquad u_1, u_2, ..., u_m), \end{aligned}$$

of afgekort:

$$d\boldsymbol{x}/dt = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}; \boldsymbol{u}), \qquad (2)$$

waar $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u})$ een afkorting is voor n, in het algemeen niet-lineaire functies van de concentraties $x_1, x_2, ..., x_n$, die parametrisch van de m controlevariabelen $u_1, u_2, ..., u_m$ afhangen.

Het faseportret van een dynamisch systeem[5]

De katastrofe-theorie is niet primair geïnteresseerd in het oplossen van vergelijkingenstelsels zoals (1), maar houdt zich bezig met de klassificatie van de mogelijke singulariteiten van een dynamisch systeem, dat wil zeggen zij bestudeert de ligging en de aard van die punten in de controleruimte, waar de overgangen van het ene régime naar het andere plaats vinden.

Zo kan men bijvoorbeeld de bekende differentiaalvergelijking van de mathematische slinger:

$$d^2\theta/dt^2 = -(g/\ell)\sin\theta, \qquad (3)$$

waar θ de uitwijkingshoek, ℓ de lengte van de slinger en g de zwaartekrachtsversnelling is, opvatten als een eerste-orde dynamisch systeem in twee variabelen, θ en ω, namelijk:

$$d\theta/dt = \omega; \; d\omega/dt = -(g/\ell)\sin\theta. \qquad (4a, b)$$

Van dit systeem kan men – gebruikmakend van het behoud van de energie E van de slinger – de baanvergelijking expliciet bepalen, maar voor de katastrofe-theorie is het slechts van belang, dat de toestandsruimte, dus het (θ, ω)-vlak, uiteenvalt in kwalitatief verschillende gebieden, die

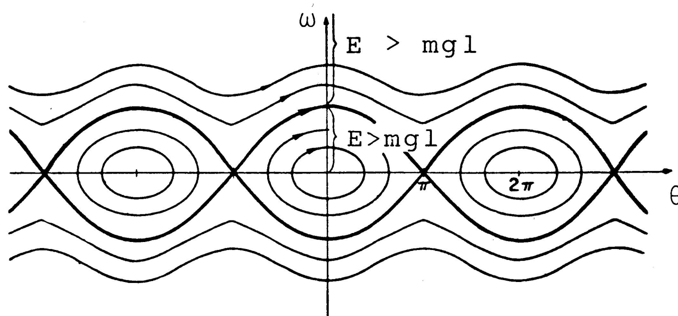


Fig. 1. Het faseportret van de mathematische slinger.

gescheiden worden door zogenaamde *separatrices* (zie figuur 1):

$$\omega = \pm\, 2\sqrt{g/\ell}\,\cos\tfrac{1}{2}\theta, E = mg\ell. \qquad (5a, b)$$

De banen binnen de separatrices ($E < mg\ell$) stellen periodieke oplossingen, dus slingeringen, voor, terwijl de buiten de separatrices gelegen banen ($E > mg\ell$) met zuivere rotaties 'over de top' van de slinger corresponderen. De punten $\omega = 0$, $\theta = 2n\pi$, ($E = 0$) en $\omega = 0, \theta = (2n+1)\pi$, ($E = mg\ell$), zijn elliptische (stabiele) respectievelijk hyperbolische (metastabiele) *vaste punten* van het systeem.
De slinger (4) is een voorbeeld van een Hamilton-systeem, dat wil zeggen een systeem waarvoor de bewegingsvergelijkingen kunnen worden uitgedrukt in de Hamilton-vorm:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\partial H(p,\theta)}{\partial p}\ ;\ \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H(p,\theta)}{\partial \theta}, \qquad (6a, b)$$

waar:

$$H(p,\theta) = p^2/2m\ell^2 - mg\ell\cos\theta, \qquad (6c)$$

de Hamilton-functie is, uitgedrukt in θ, en de draai-impuls $p = m\ell^2\omega$.
De moeilijkheid met Hamilton-systemen is, dat zij niet *structureel stabiel* zijn, dat wil zeggen dat hun '*faseportret*' (de verzameling mogelijke banen in de toestandsruimte) *kwalitatief verandert* door toevoeging van een infinitesimale dissipatieterm. Zo worden bijvoorbeeld in het geval van een zwak gedempte slinger, de afzonderlijke gesloten banen van figuur 1 verenigd tot spiralen, die op een gecompliceerde manier door elkaar lopen (zie figuur 2).

Daar men in praktische situaties eigenlijk altijd te maken heeft met aan kleine verstoringen en fluctuaties onderhevige systemen, denkt men zich in de katastrofetheorie een structureel instabiel systeem altijd opgenomen in een *structureel stabiele familie* van naburige, licht verstoorde systemen, geparametriseerd door bepaalde controleparameters, zoals de dempingsconstante in het voorbeeld van

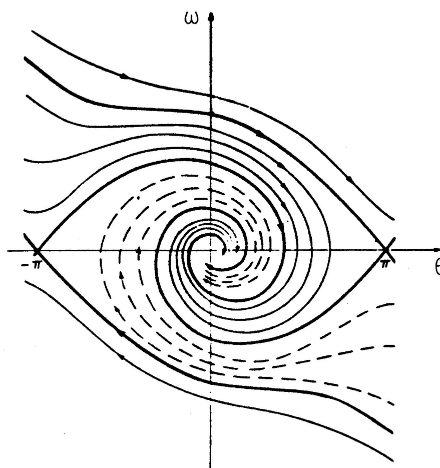


Fig. 2. Faseportret van de gedempte slinger.

de slinger. Deze structureel stabiele familie wordt de *ontplooiing* (unfolding) van het systeem genoemd.
Het faseportret van een structureel stabiel systeem (of familie van systemen) kan worden ingedeeld in stroomgebieden van bepaalde *attractoren*. Een attractor is een punt in de toestandsruimte (een vast punt) of een verzameling punten (bijvoorbeeld een limiet cycel of een invariante torus), waartoe op den duur alle banen uit het stroomgebied willekeurig dicht naderen. Het in figuur 2 weergegeven faseportret van de gedempte slinger heeft alleen punt-attractoren, namelijk de punten $\omega = 0, \theta = 2n\pi$. Andere systemen (zoals bijvoorbeeld de Van der Pol-oscillator) hebben echter ook limiet cycli, of meer ingewikkelde ("strange") attractoren.

Gradiëntsystemen
Het meest bestudeerde (en, tot dusver het enige min of meer uitputtend in kaart gebrachte) gebied van de katastrofe-theorie, is de *dynamica van gradiëntsystemen*, die bepaald wordt door de mogelijke *singulariteitstypen van potentiaalfuncties*.
Een gradiëntsysteem is een dynamisch systeem van de algemene vorm (2), waarbij echter de evolutievector $A\ (x; u)$ kan worden geschreven als de negatieve gradiënt van een potentiaalfunctie:

$$A\ (x; u) = -\nabla_x V(x, u). \qquad (7)$$

Een gradiëntsysteem heeft uitsluitend punt-attractoren, namelijk de (attractieve) stationaire punten x_0 van het systeem waar geldt:

$$\nabla_{x_0} V(x; u) = 0. \qquad (8)$$

In de omgeving van die punten x_0, waar de Hessiaan van de potentiaal ongelijk nul is, dus waar:

$$\det|\,V_{ij}(x_0)\,| \neq 0,$$
$$V_{ij} = \tfrac{1}{2}\,(\partial^2 V_{ij}/\partial x_i \partial x_j), \qquad (9a, b)$$

wordt het kwalitatieve gedrag volledig bepaald door het gelineariseerde systeem:

$$\frac{d(x_i - x_{i0})}{dt} = -\sum_{j=1}^{n} V_{ij}(x_0, u)(x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0}) + \ldots, \qquad (10)$$

dat door middel van een gelijkvormigheidstransformatie $x - x_0 = Sx'$ altijd op de vorm:

$$dx'_i/dt = -\lambda_i x'_i + 0(x'^2)$$
$$\lambda_i \neq 0\ (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad (11)$$

kan worden gebracht. Een punt x_0, waar alle eigenwaarden λ_i positief zijn is een attractor, een punt met uitsluitend negatieve λ_i een repellor, en een punt met zowel positieve als negatieve λ_i heet een gegeneraliseerd zadelpunt. Deze typen stationaire punten waarvoor alle $\lambda_i \neq 0$ zijn, heten in de mathematische literatuur Morse-singulariteiten.
In die punten x_0, waar één of meer eigenwaarden van het gelineariseerde systeem, zeg $\lambda_1 = \lambda_2 = \ldots = \lambda_\ell$ = nul worden, terwijl de overige, $\lambda_{\ell+1}, \lambda_{\ell+2}, \ldots, \lambda_n \neq 0$ zijn, wordt het lokale gedrag rondom de singulariteit essentieel bepaald door de hogere-ordetermen uit vergelijking (10).
Volgens de zogenaamde splitsingsstelling van Morse kan men in die punten altijd de n-toestandsvariabelen splitsen in ℓ *relevante variabelen* en $n - \ell$ *irrelevante variabelen* en het gedrag in de buurt van de singulariteit beschrijven als een Morse-singulariteit ten aanzien van de irrelevante variabelen, gesuperponeerd op een zogenaamde *residuale singulariteit* in de relevante variabelen alleen. De klassificatie van deze residuale singulariteitstypen vormt het eigenlijke onderwerp van Thoms theorie der elementaire katastrofes.

Het klassificatie- en het ontplooiingsprobleem
De residuale singulariteitstypen van een potentiaalfunctie worden bepaald door twee karakteristieken, namelijk de corang en de codimensie. De *corang* van

een singulariteit van een potentiaalfunctie, $V(\boldsymbol{x})$, is de dimensie van de nulruimte van zijn Hessiaan (99), dat wil zeggen het *aantal relevante toestandsvariabelen*, dat de residuale singulariteit karakteriseert. De *codimensie* kan men opvatten als het *minimale aantal symmetrie brekende verstoringen*, die nodig zijn om het systeem terug te voeren tot in 'algemene positie' in de toestandsruimte, dat wil zeggen om het systeem te veralgemenen tot een systeem met uitsluitend Morse-singulariteiten.

De twee hoofdproblemen van de katastrofe-theorie zijn enerzijds het *klassificatieprobleem*, dat wil zeggen het vinden van de elementaire katastrofe waarmee een bepaalde singulariteit 'diffeomorf' is, en anderzijds het *ontplooiingsprobleem*, dit is het inbouwen van de singulariteit in een familie van potentiaalfuncties, die de betreffende singuliere potentiaal als bijzonder geval bevat, maar die beschouwd als familie in 'algemene positie' is. Twee functies zijn *diffeomorf* als er een (in het algemeen niet-lineaire) één-eenduidige, continue, differentieerbare, dus omkeerbare transformatie bestaat, die de ene functie in de andere overvoert (in de omgeving van een singulier punt).

De *universele ontplooiing* van een singulariteit is een zogenaamde minimale versale familie van (potentiaal) functies, $V(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u})$, die behalve van de ℓ relevante toestandsvariabelen, $x_1, x_2, ..., x_\ell$, afhangt van evenveel controlevariabelen $u_1, u_2, ..., u_m$ als de codimensie (m) bedraagt, en die voldoet aan de eis, dat iedere functie in een infinitesimale omgeving van het singuliere punt $V(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{0})$ diffeomorf is met een functie uit de familie $V(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u})$. Zo heeft bijvoorbeeld de functie:

$$V(x) \equiv x^4, \tag{12}$$

in de oorsprong een residuale singulariteit van corang 1. Een infinitesimale omgeving van deze functie kan altijd worden weergegeven door de familie van alle 4^{e}-graads polynomen:

$$V(x, a, b, c, d) =$$

$$= x^4 + ax^3 + bx^2 + cx + d, \tag{12a}$$

met infinitesimale coëfficiënten a, b, c en d. Deze familie is weliswaar versaal (bijdragen van 5^{e}- en hogere graad kunnen willekeurig klein gemaakt worden ten opzichte van x^4, door dichter tot de oorsprong te naderen), maar niet minimaal versaal, want door verschuiving van de nulpunten in x en V is het altijd mogelijk (12a) te transformeren op de vorm:

$$V(x, u_1, u_2) = x^4 + u_1 x^2 + u_2 x, \tag{12b}$$

die diffeomorf met (12a) is maar slechts van twee controle-variabelen u_1 en u_2 afhangt. Dat deze familie inderdaad een universele ontplooiing van (12) is kan men zien aan het feit, dat het vastleggen van de posities van de drie extrema die een 4e-graadsfunctie kan hebben, de specificatie van minimaal twee additionele parameters vereist.

De singulariteitstypen van corang 1 en 2

De elementaire katastrofes van corang 1, de zogenaamde *cuspoïden*, worden bepaald door potentiaalfuncties in één variabele x, van de algemene vorm:

$$V(x) = x^k \quad (k \geqslant 3) \quad (A_{k-1}).*$$

Deze singulariteitstypen zijn door Thom voorzien van aan meetkundige voorstellingen ontleende namen, zoals de "fold" (k = 3), de "cusp" (k = 4), de "swallowstail" (k = 5) en de "butterfly" (k = 6).

De residuele singulariteitstypen van corang 2 zijn potentiaalfuncties $V(x_1, x_2)$, waarvoor:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_0 =$$

$$= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2}\right)_0 = 0, \tag{14}$$

dus functies die gedomineerd worden door de 3^{e}- of hogere-graadstermen in hun Taylor ontwikkeling om het singuliere punt. Wij bekijken allereerst het 3^{e}-graadsgedeelte van de potentiaal, dat algemeen geschreven kan worden in de vorm:

$$V_3(x_1, x_2) = a(x_1 + \mu_1 x_2)(x_1 +$$

$$+ \mu_2 x_2)(x_1 + \mu_3 x_2), \tag{15}$$

en waarbij wij de volgende gevallen kunnen onderscheiden:

1. De potentiaal heeft 3 reële verschillende nullijnen: $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$ = reëel.
In dit geval kunnen wij de potentiaal door middel van een geschikt gekozen (lineaire) transformatie brengen op de standaardvorm:

$$V(x_1, x_2) = (x_1 + x_2)(x_1 - x_2)x_2 =$$

$$= x_1^2 x_2 - x_2^3, \quad (D_4) \tag{16a}$$

die door Thom wordt aangeduid als de *"elliptic umbilic"*.

2. De potentiaal heeft 1 reële en 2 toegevoegd complexe nullijnen: $\mu_1 = \mu$; $\mu_2 = \mu^*$, μ_3 = reëel.
In dit geval is de potentiaal diffeomorf met de standaardpotentiaal van de *hyperbolic umbilic*:

$$V(x_1 x_2) = x_1^2 x_2 + x_2^3. \quad (D_4) \tag{16b}$$

3. Wanneer de potentiaal twee samenvallende nullijnen heeft: $\mu_1 = \mu_2$ en μ_3 reëel, is hij diffeomorf met de potentiaal:

$$V(x_1 x_2) = x_1^2 x_2, \tag{17}$$

maar deze functie is niet eindig bepaald (dat wil zeggen heeft codimensie oneindig). Daarom is het in dit geval essentiëel, dat wij ook de hogere-graadstermen expliciet kennen. De eenvoudigste manier om de codimensie van de functie (17) eindig te maken is door toevoeging van de 4^{e}-graadsterm $\pm x_2^4$. Wij krijgen dan de standaard vorm van de *"parabolic umbilic"*:

$$V(x_1, x_2) = x_1^2 x_2 \pm x_2^4. \tag{17a}$$

De enige andere manier om de singulariteit (17) te 'stabiliseren' blijkt toevoeging van een hogere-graadsterm $\pm x_2^k$ te zijn. Op die manier vindt men de complete reeks van *"conic umbilics"*:

$$V(x_1, x_2) = x_1^2 x_2 \pm x_2^k \quad (D_{k+1}). \tag{17b}$$

4. Het laatste geval dat wij zullen beschouwen is het geval, dat het 3^{e}-graadsgedeelte van de potentiaal drie samenvallende nullijnen heeft: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.
In dit geval is de potentiaal diffeomorf met de functie:

$$V(x_1, x_2) = x_1^3, \tag{18}$$

die natuurlijk evenmin eindig bepaald is als (17). Het 'stabiliseren' van de potentiaal (18) tot een eindige bepaalde functie blijkt nu slechts mogelijk door toevoegen van een 4^{e}-graadsterm $\pm x_2^4$ of $x_1 x_2^3$ of een 5^{e}-graadsterm x_2^5. Dit geeft aanleiding tot nog drie singulariteitstypen, namelijk:

$$V(x_1, x_2) = x_1^3 \pm x_2^4, \quad (E_6) \tag{18a}$$

$$V(x_1, x_2) = x_1^3 + x_1 x_2^3, \quad (E_7) \tag{18b}$$

en:

$$V(x_1, x_2) = x_1^3 + x_2^5. \quad (E_8) \tag{18c}$$

Weliswaar is hiermee de lijst van singulariteitstypen nog niet uitgeput, maar alle overige typen, zoals bijvoorbeeld de functie:

$$V(x_1, x_2) = x_1^3 \pm x_1^2 x_2^2 + a x_2^6, \quad (J_{10}) \tag{19}$$

hangen parametrisch af van één of meer continu variërende grootheden (zoals hier a), die mede bepalend zijn voor hun type. Arnol'd noemt deze singulariteitstypen, die van één of meer type bepalende parameters afhangen de één- of in het algemeen n-modale singulariteiten. De door Thom onderzochte elementaire katastrofen, corresponderen met Arnol'ds 0-modale singulariteiten.

* De aanduidingen met hoofdletters zijn door V.I. Arnol'd[6] ingevoerde, aan de groepentheorie ontleende, symbolen.

De universele ontplooiing van de elementaire katastrofen

Zoals wij al aan het voorbeeld (12b) van de cusp hebben gezien, zijn de cuspoïden (13) algemeen van codimensie $k-2$, en kunnen hun universele ontplooiingen worden weergegeven door de $(k-2)$-parameterige familie

$$V(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u}) = x^k + \sum_{j=1}^{k-2} u_j x^j. \tag{20}$$

Dit is een consequentie van het feit, dat een k^e-graadspolynoom in één variabele altijd tot de vorm (20) kan worden gereduceerd door verschuiving van het nulpunt van x en aftrekken van de constante term in V.

Om de universele ontplooiing te vinden van de elementaire katastrofen van corang 2, zoals bijvoorbeeld de conic umbilics (17), sporen wij die functies op die diffeomorf zijn met de (singuliere) potentiaalfunctie zelf en die dus dienen te *ontbreken* in de universele ontplooiing van die functie. Beschouw bijvoorbeeld de functie:

$$V(x,y) = x^3 + y^3, \tag{21}$$

die diffeomorf is met de hyperbolic umbilic (16b). Toepassen op (21) van een diffeomorfisme:

$$x \Rightarrow x' = x + \phi(x,y) \qquad \phi(0,0) = 0 \quad (22a)$$

met

$$y \Rightarrow y' = y + \psi(x,y) \qquad \psi(0,0) = 0, \quad (22b)$$

en ontwikkelen in een Taylor-reeks, laat zien dat alle functies:

$$\tilde{V}(x,y) = V(x',y') = V(x,y) + \phi \frac{\partial V}{\partial x} + \psi \frac{\partial V}{\partial y}, \tag{23}$$

diffeomorf zijn, met de oorspronkelijke potentiaal, en dus dat in de ontplooiing van (21) alle termen evenredig met:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 3x^2 \quad \text{of} \quad \frac{\partial V}{\partial y} = 3y^2, \tag{24}$$

of met willekeurige combinaties daarvan *dienen te ontbreken*. Hieruit kunnen wij concluderen, dat in de ontplooiing van (21) alleen diè monomen voor kunnen komen, die in het schema:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & x & & y & & & \\ & & x^2 & & xy & & y^2 & & \\ & x^3 & & x^2y & & xy^2 & & y^3 & \\ x^4 & & x^3y & & x^2y^2 & & xy^3 & & y^4 \end{array} \tag{25}$$

buiten de 'schaduwen' van x^2 en y^2 vallen, met andere woorden dat de ontplooiing van (21) wordt gegeven door de familie

$$V(x,y,u,v,w) = x^3 + y^3 + ux + vy + wxy. \tag{26}$$

Het vinden van de universele ontplooiing van andere katastrofen van corang 1, zoals de elliptic umbilic die traditioneel wordt voorgesteld door de met (16a) diffeomorf functie:

$$V(x,y) = \frac{1}{3}x^3 - xy^2, \tag{27}$$

is minder triviaal, omdat een der componenten van de gradiëntvector:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = x^2 - y^2 \; : \; \frac{\partial V}{\partial y} = -2xy, \tag{28}$$

geen monoom is. De combinaties:

$$x^3 = x\frac{\partial V}{\partial x} - \tfrac{1}{2}y\frac{\partial V}{\partial y} \quad \text{en}$$

$$y^3 = -y\frac{\partial V}{\partial x} - x\frac{\partial V}{\partial y}, \tag{29}$$

zijn dit echter wel, en dus kunnen in de ontplooiing van (27) alleen die monomen voorkomen, die niet behoren tot de schaduwen van x^3, y^3 of xy in het schema (25). Dit zijn x, y, x^2 en y^2, maar van de laatste twee mag het verschil niet voorkomen, en dus alleen de som, $x^2 + y^2$. Hiermee vindt men voor de ontplooiing van de elliptic umbilic:

$$V(x,y,u,v,w) = \frac{1}{3}x^3 - xy^2 + ux + vy + w(x^2 + y^2). \tag{30}$$

Analoge redeneringen leiden tot de ontplooiingen van andere singulariteiten van corang 2.

Meetkundige voorstelling

Als men eenmaal de universele ontplooiing van een elementaire katastrofe $V(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u})$ heeft gevonden, kent men in principe:

i. het *evenwichtsoppervlak*, d.i. de verzameling van stationaire punten in de $(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u})$-ruimte waar geldt

$$\nabla_x V(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u}) = 0, \tag{31}$$

ii. de *bifurcatieverzameling*, bestaande uit die punten van de controle $(\boldsymbol{u}$-)-ruimte waar behalve (31) geldt dat:

$$\det | V_{ij}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u}) | = 0. \tag{32}$$

Een volledige meetkundige voorstelling van de bifurcatieverzameling is slechts mogelijk voor de katastrofes van codimensie 3 of lager, dus voor de fold, de cusp, de swallowstail, de elliptic- en de hyperbolic umbilic.

Voor de "fold":

$$V(x,u) = x^3 + ux \tag{33}$$

is het evenwichtsoppervlak de parabool:

$$\partial V/\partial x = 3x^2 + u = 0, \tag{34}$$

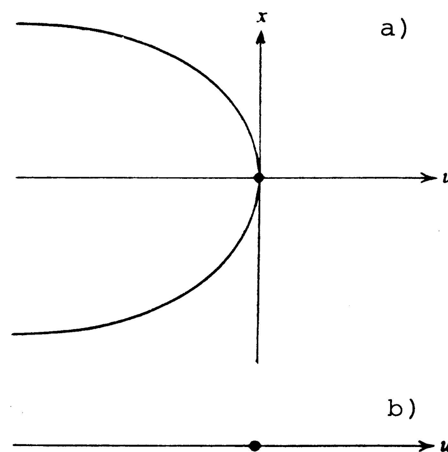


Fig. 3. De "fold" katastrofe. a) het evenwichtsoppervlak $3x^2 + u = 0$, b) de bifurcatieverzameling, $u = 0$.

en de bifurcatieverzameling bestaat uit één enkel punt namelijk $u = 0$ (zie figuur 3.).

Voor de "cusp":

$$V(x,u_1,u_2) = x^4 + ux^2 + vx, \tag{35}$$

is het evenwichtsoppervlak:

$$\partial V/\partial x = 4x^3 + 2ux + v = 0, \tag{36a}$$

een 3e-graadsoppervlak in de (x,u,v)-ruimte (zie figuur 4a), terwijl de bifurcatieverzameling wordt gegeven door de lijn:

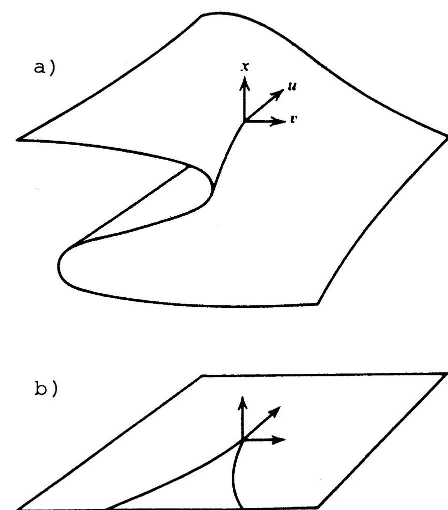
$$8u^3 + 27u^2 = 0, \tag{36b}$$

in het (u,v)-vlak (figuur 4b), waar de discriminant van de vergelijking (36a) nul is.

Voor de "swallowstail":

$$V(x,u,v,w) = x^5 + ux^3 + vx^2 + wx, \tag{37}$$

Fig. 4. De "cusp" katastrofe. a) evenwichtsoppervlak, b) bifurcatieverzameling.



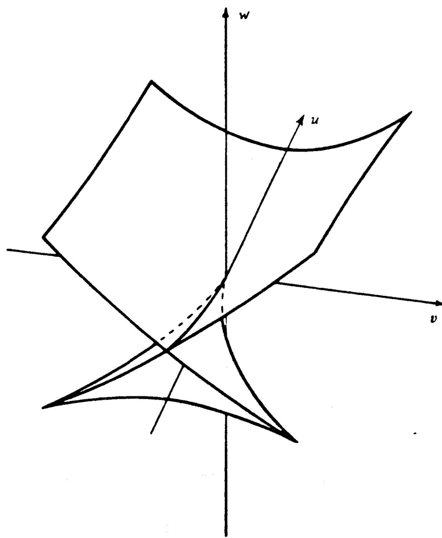


Fig. 5. Het bifurcatievlak van de "swallowstail"-katastrofe in de controle-ruimte.

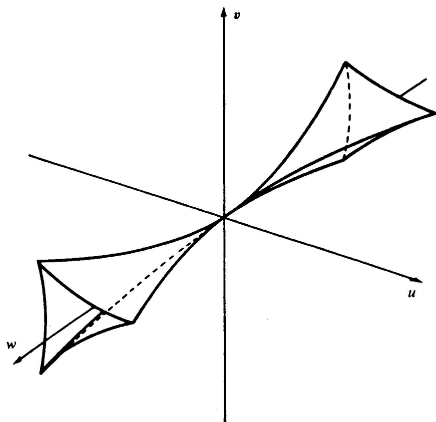
kan het evenwichtsoppervlak, $\partial V/\partial x = 0$, niet meer als geheel weergegeven worden, omdat het 4-dimensionaal is, maar de bifurcatieverzameling, die ontstaat door x te elimineren uit de condities $\partial V/\partial x = 0$ en $\partial^2 V/\partial x^2 = 0$, heeft de in figuur 5 geschetste vorm.

Ook voor de beide andere elementaire katastrofes van codimensie 3, de "elliptic" en de "hyperbolic" umbilic, kunnen wij alleen de bifurcatieverzameling weergeven. Voor de elliptic umbilic (30) wordt het bifurcatievlak bepaald door uit de vergelijkingen $\partial V/\partial x = \partial V/\partial y = 0$ en $(\partial^2 V/\partial x^2)(\partial^2 V/\partial y^2) - (\partial^2 V/\partial x \partial y)^2 = 0$, x en y te elimineren. Dit levert het in figuur 6 gegeven oppervlak bestaande uit twee 'doornen'.

Evenzo bepaalt men voor de hyperbolic umbilic (28):

$$V(x, y, u, v, w) = x^3 + y^3 + wxy + ux + vy, \tag{28}$$

Fig. 6. Het bifurcatievlak van de "elliptic umbilic".



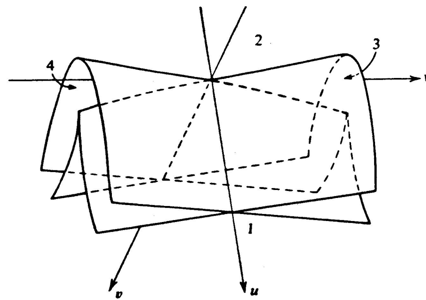


Fig. 7. Het bifurcatievlak van de "hyperbolic umbilic".

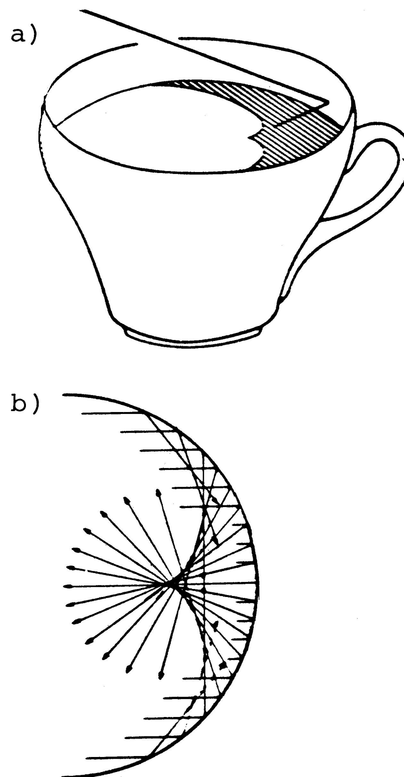
het in figuur 7 geschetste bifurcatie-oppervlak.

Wij bespreken nu een drietal fysische toepassingsgebieden van de theorie der elementaire katastrofen.

Brandvlakken in de optica[4]

Een brandvlak kan ontstaan wanneer een evenwijdige bundel lichtstralen door een gekromde spiegel gereflecteerd of door een lens gebroken wordt. Het is de omhullende van alle gereflecteerde of gebroken stralen. In de limiet van de geometrische optica (golflengte → 0) wordt de intensiteit oneindig in de punten van een brandvlak (in de golfoptica wordt de intensiteit groot maar blijft hij eindig).
Een bekend voorbeeld van een brandlijn is de scheidingslijn tussen een lichte en een donkere zone, die men ziet op het

Fig. 8. "Cusp" katastrofe op het oppervlak van een theekopje (a); stralengang (b).



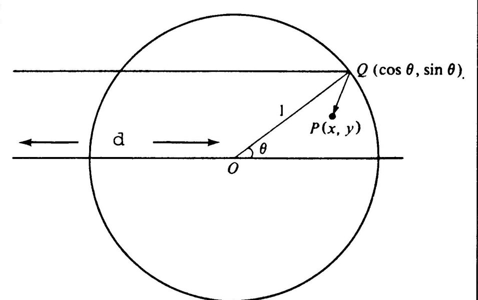


Fig. 9. Lichtweg tot aan een punt P(x,y), via een punt Q(cosθ, sinθ) op de rand van het kopje.

oppervlak van een door de zon beschenen theekopje (zie figuur 8).
Het ontstaan van deze brandlijn kan men gemakkelijk verklaren aan de hand van het principe van Fermat (principe van de kortste weg). Stel het oppervlak van de thee in het kopje voor door een cirkel van straal één, en laat een (praktisch horizontale) evenwijdige lichtbundel invallen in de x-richting (zie figuur 9).

Voor een lichtstraal, uitgaande van een punt op afstand d links van de oorsprong, die het punt P met coördinaten (x, y) bereikt, na tegen de rand van het kopje te zijn gereflecteerd in een punt Q met coördinaten $(\cos\theta, \sin\theta)$, is de weglengte:

$$f(x, y, \theta) = d + \cos\theta + [(x - \cos\theta)^2 + (y - \sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{38}$$

Volgens het principe van Fermat moet deze lichtweg minimaal zijn als functie van de hoek θ, die de plaats van het punt Q bepaalt. Dit levert de conditie:

$$\partial f(x, y, \theta)/\partial\theta = 0, \tag{39a}$$

die na enige herleiding kan worden uitgedrukt in de vorm:

$$(y - \sin\theta)\cos 2\theta = (x - \cos\theta)\sin 2\theta, \tag{39b}$$

waarin men gemakkelijk de reflectiewet (hoek van inval = hoek van terugkaatsing) kan herkennen.
Een brandvlak wordt nu gevormd door die punten (x, y) waar behalve aan (39) ook voldaan is aan de conditie:

$$\partial^2 f/\partial\theta^2 = 0, \tag{40}$$

die betekent, dat (39) een dubbele wortel heeft.
De twee voorwaarden (39) en (40) bepalen tezamen een kromme in het (x, y)-vlak, die nephroïde heet.
In dit geval speelt de hoek θ de rol van toestandsvariabele, terwijl de coördinaten x en y van het punt P de rol van controlevariabelen spelen. De bifurcatieverzameling is diffeomorf met de cusp-katastrofe.

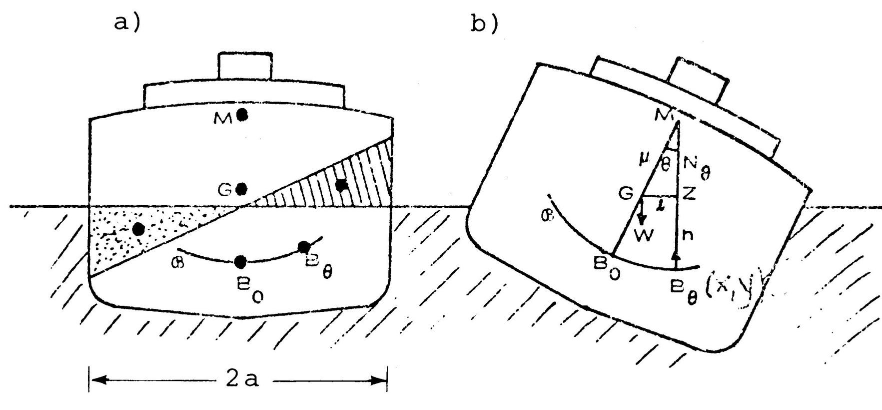


Fig. 10. Zwaartepunt G en aangrijpingspunt B van de opwaartse kracht voor een rechthoekig schip.

Dit kan men gemakkelijk inzien door de weglengtefunctie, $f(x, y, \theta)$, die hier de rol van potentiaalfunctie speelt, te ontwikkelen om de coördinaten van het brandpunt ($\theta = 0, x = \frac{1}{2}, y = 0$).
Men kan ook de katastrofen van codimensie 3, dus de swallowstail en de elliptische en hyperbolische umbilic, zichtbaar maken als brandvlak. Dit doet men[7] door een laserstraal te laten vallen door een druppel die op een glasplaat is aangebracht, en het achter de glasplaat gevormde brandvlak met een verplaatsbaar scherm af te tasten. De drie ruimtecoördinaten x, y en z spelen dan de rol van controlevariabelen.

Stabiliteit van schepen[2]
De stabiliteit van een schip wordt in de eerste instantie bepaald door de positie van zijn zwaartepunt en van het aangrijpingspunt van de opwaartse kracht, dus door de plaats van het zwaartepunt van het verplaatste water. Wanneer het schip kantelt of wanneer het wateroppervlak helt tijdens de passage van een golf, verplaatst het aangrijpingspunt van de opwaartse kracht zich langs een kromme $B(\theta)$ ten opzichte van het schip (zie figuur 10).

Voor een rechthoekig schip kan men deze kromme gemakkelijk bepalen. Bij kantelen van het schip over een hoek θ, wordt een sector van doorsnede $\frac{1}{2} a^2 \operatorname{tg}\theta$ (waar $2a$ de breedte van het schip is) ondergedompeld, terwijl een diametraal daartegenover liggende sector van gelijke doorsnede droogvalt. Daardoor wordt het zwaartepunt van het verplaatste water verplaatst van de oorsprong, het punt B_0, naar een punt $B(\theta)$ met coördinaten (x, y) op de parabool:

$$y = x^2/2\rho, \tag{41}$$

waar ρ de kromtestraal in het punt B_0 voorstelt. Nu blijft de opwaartse kracht onder alle omstandigheden loodrecht op de kromme $B(\theta)$ gericht, en de stabiliteit van het schip wordt daarom bepaald door de vraag of het door zwaartekracht en opwaartse kracht gevormde koppel het schip terugdraait naar de verticale stand of juist verder van de verticaal wegdraait, met andere woorden of het zwaartepunt links of rechts van de normaal op $B(\theta)$ ligt.
De vergelijking van de normaal op de kromme $B(\theta)$, aangrijpend in een punt met coördinaten $x = \rho \operatorname{tg}\theta, y = \frac{1}{2}\rho \operatorname{tg}^2\theta$, is:

$$(Y-y)\operatorname{tg}\theta + (X-x) = 0, \tag{42a}$$

of:

$$X + (Y-\rho)\operatorname{tg}\theta - \tfrac{1}{2}\rho \operatorname{tg}^3\theta = 0. \tag{42b}$$

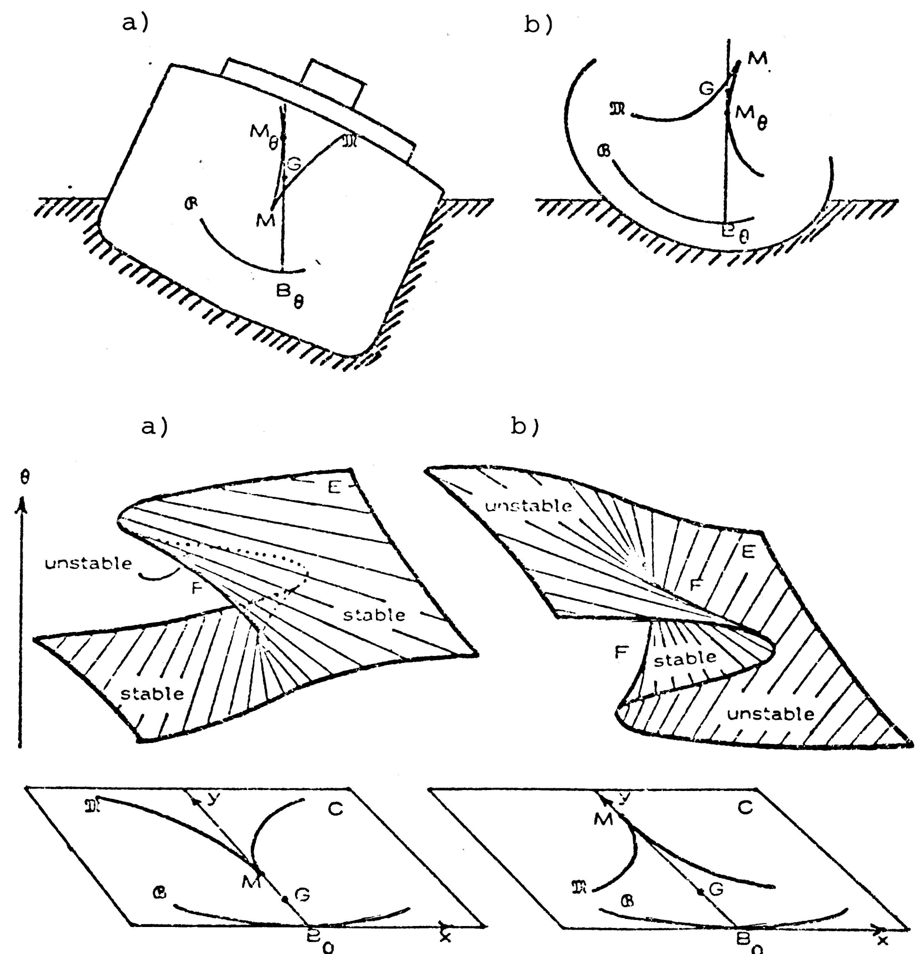
Deze vergelijking kunnen wij weer opvatten als de definitievergelijking van het evenwichtsoppervlak van een cusp-katastrofe, waar θ (of $\operatorname{tg}\theta$) de rol van toestandsvariabele speelt, terwijl de coördinaten (X, Y) als controlevariabelen fungeren.

Zet men θ verticaal- en X en Y horizontaal uit, dan krijgt men een regelvlak (zie figuur 11a) gevormd door de verschillende normalen op $B(\theta)$, ieder uitgezet op een hoogte θ boven het (X, Y)-vlak, dus boven de doorsnede van het schip. Die lijnen waarvoor geldt dat (42) twee samenvallende oplossingen heeft, dus waarvoor naast (42) ook geldt:

$$(Y-\rho) - \frac{3}{2}\rho \operatorname{tg}^2\theta = 0, \tag{43}$$

vormen de raaklijnen aan de zogenaamde *evoluente* van de kromme $B(\theta)$. Deze lijnen liggen verticaal boven een cuspkromme, de bifurcatieverzameling $27\rho X^2 = 8(Y-\rho)^3$, die de scheiding aangeeft tussen de mogelijke posities (X, Y) van het zwaartepunt G waarvoor het schip stabiel respectievelijk instabiel is. Het zal duidelijk zijn dat de vorm van het schip een grote invloed op de vorm van

Fig. 11. Het evenwichtsoppervlak en de bifurcatieverzameling voor een rechthoekig schip (a), en voor een elliptisch schip (b).



de kromme $B(\theta)$, en daarbij op de vorm van de grenskromme tussen stabiliteits- en instabiliteitsgebied zal hebben. Zo is de kromme $B(\theta)$ voor een schip met een elliptische doorsnede (een kano) zelf ook een ellips, waarvan de evoluente een omgekeerde cusp-kromme is, en in dit geval is juist het buitengebied van de cusp het instabiliteitsgebied waar de kano zal omslaan (zie figuur 11b).

Niet-lineaire oscillaties[2,4]

In een groot aantal toepassingen heeft men te maken met (in het algemeen niet-lineaire) oscillatoren. Een van de eenvoudigste modellen voor een *niet-lineaire oscillator* wordt voorgesteld door de Duffing-vergelijking:

$$d^2x/dt^2 + k(dx/dt) + x + ax^3 = = F \cos \Omega t. \quad (44)$$

Als de dempingsconstante k, en de coëfficiënt a van de niet-lineaire term klein zijn en als Ω dicht bij de resonantiefrequentie ligt, dus als:

$$\Omega = 1 + \omega, \text{ met } k, a, \omega \ll 1, \quad (45)$$

moet men oplossingen verwachten van de vorm

$$x(t) = A \cos(\Omega t - \delta) + B \cos 3(\Omega t - \delta) + \dots; \quad (46)$$

Invullen van deze uitdrukking en gelijkstellen van de coëfficiënten van cos Ωt en sin Ωt in beide leden van (44) levert dan de condities:

$$(1 - \Omega^2 + \tfrac{3}{4} aA^2) A \cos\delta + + k\Omega A \sin\delta = F \quad (47a)$$

$$-k\Omega A \cos\delta + (1 - \Omega^2 + + \tfrac{3}{4} aA^2) A \sin\delta = 0, \quad (47b)$$

en analoge condities voor de coëfficiënten van de hogere-ordetermen in cos $3\Omega t$, sin $3\Omega t$, enz.

Uit (47) vindt men na invullen van (45) voor de fase:

$$\delta = \text{arctg } 4k/(3aA^2 - 8\omega), \quad (48a)$$

terwijl de amplitude A bepaald wordt door de conditie:

$$A^2 (\frac{3}{4} aA^2 - 2\omega)^2 = F^2 - k^2 A^2. \quad (48b)$$

Deze 3^e-graads vergelijking in A^2 kan men weer opvatten als de vergelijking voor het evenwichtsoppervlak van een cusp-katastrofe, waarbij A de rol speelt van toestandsvariabele en ω en a optreden als controlevariabelen.

De bifurcatieverzameling die bepaald wordt door de conditie dat (48b) twee samenvallende wortels heeft, bestaat nu uit *twee* afzonderlijke cusp-lijnen (zie figuur 12) in het (a, ω)-vlak.

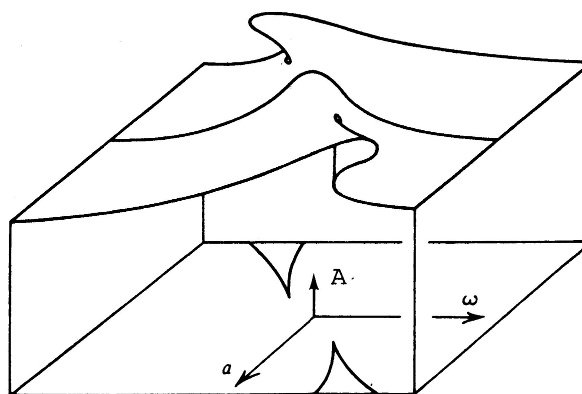


Fig. 12. Evenwichtsoppervlak en bifurcatie verzameling voor de Duffing-oscillator.

Voor $a = 0$ is de oscillator lineair en de amplitude is maximaal als aan de resonantievoorwaarde $\omega = 0$ is voldaan. Voor $a > 0$ is de oscillator 'hard', dat wil zeggen de terugdrijvende kracht neemt sterker dan lineair toe. In dat geval zal de amplitude A eerst geleidelijk toenemen met ω, maar dan bij een bepaalde ω sprongsgewijs afnemen tot op het onderste blad van het evenwichtsoppervlak. Tegelijk zal er een fasesprong optreden. Bij afnemende frequentie zal de amplitude weer terug omhoog springen, maar nu bij een lagere waarde van ω, zodat hysterese optreedt.

Een analoog effect, maar dan bij negatieve waarden van ω, zal zich voordoen in het geval van een 'zachte' oscillator ($a < 0$), waarvoor de terugdrijvende kracht zwakker dan lineair toeneemt met de uitwijking. Als wij in de Duffing-vergelijking, naast de 3^e-graadsterm ax^3, ook hogere-graadstermen opnemen, bijvoorbeeld een term bx^5, krijgen wij te maken met hogere-ordecuspoïden, zoals bijvoorbeeld de swallowstail, waarvoor het evenwichtsoppervlak een 5e-graads'oppervlak' in de variabelen A^2, ω, a en b wordt, en de bifurcatieverzameling een oppervlak in de (ω, a, b)-ruimte.

Referenties

1. R. Thom: *Stabilité Structurelle et Morphogénèse.* Benjamin, Reading, Mass. (1972); R. Thom: *Topological models in biology.* Topology **8** (1969) 313.
2. E.C. Zeeman: *Catastrophe Theory.* Scientific American 234 (part 4), 65 (1976a); zie ook E.C. Zeeman: *Catastrophe Theory.* Addison-Wesley, Reading, Mass. (1977).
3. B. Marmo en B. Vitale: *Zin en onzin van de catastrofe-theorie.* 'Revoluon' 4, nr. 3 (1978).
4. P.T. Saunders: *An Introduction to catastrophe theory.* Cambridge University Press, (1980); T. Poston en I. Steward: *Catastrophe theory and its applications.* Pitman, London (1978).
5. Zie bijv. J.J. Stoker: *Non-linear vibrations.* Interscience, New York (1950).
6. V.I. Arnol'd: *Singularities of smooth maps.* Russian Math. Surveys **23** (1968) 1.
7. M.V. Berry: Adv. Phys. **25** (1976) 1.

De potentiaaldistributietheorie en de statistische mechanica van vloeistoffen

B. Widom

Het principe van de potentiaaldistributie in de statistische mechanica zegt dat het kanonische gemiddelde van de Boltzman-factor van de wisselwerkingspotentiaal, gepeild door een proefdeeltje, gelijk is aan het quotiënt van de dichtheid en de thermodynamische activiteit. Dit principe heeft vele uitbreidingen en toepassingen, in ruimtelijk homogene zowel als inhomogene vloeistoffen. In homogene fluïda leidt het principe tot betrekkingen tussen de paarcorrelatiefunctie en de thermodynamische eigenschappen; in ruimtelijk inhomogene fluïda verschaft het de meest directe weg tot de beschrijving in de gemiddelde-veldbenadering van het dichtheidsprofiel, in het grensvlak tussen twee fasen, en langs de curve waarbij drie fasen met elkaar in evenwicht zijn.



Dr. B. Widom (54) behaalde de doctorsgraad in de fysische chemie aan Cornell University in 1953, en was wetenschappelijk medewerker aan de Universiteit van North Carolina van 1952 tot 1954. Hij keerde naar Cornell terug in 1954 en is daar nu hoogleraar in de scheikunde. In het voorjaar van 1972 was hij als Van der Waals hoogleraar verbonden aan het Instituut voor Theoretische Fysica en het Van der Waals Laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam. Hij werkt aan de thermodynamica en statistische mechanica van fasenevenwichten.

Het is mijn bedoeling om hier een schets te geven van de ideeën en voornaamste toepassingen van wat bekend staat onder de naam van potentiaaldistributietheorie (of methode, respectievelijk theorema) in de statistische mechanica. Deze theorie is erg nuttig gebleken en is toegepast op bijna alle terreinen van de statistische mechanica van evenwicht. Het algemene principe is al bijna twintig jaar bekend[1,2] en speciale gevallen nog langer.

De configurationele partitiefunctie van een systeem van N deeltjes in een volume V kan geschreven worden als:

$$Q_N = \frac{1}{N!} V \int_V \dots \int_V \exp\left[-(U_{N-1} + \Psi)/kT\right] \mathrm{d}\tau_1 \dots \mathrm{d}\tau_{N-1}, \qquad (1)$$

De $\mathrm{d}\tau_i$ zijn volume-elementen, U_{N-1} is de wisselwerkingsenergie van de deeltjes $1, \dots, N-1$ als een functie van hun configuratie, Ψ is de extra wisselwerkingsenergie die het gevolg is van de aanwezigheid van het N^e deeltje (het proefdeeltje) op een willekeurig vast punt in de vloeistof. Vergelijking (1) kan dan herschreven worden als:

$$Q_N = \frac{1}{N!} V (N-1)! Q_{N-1} \langle \mathrm{e}^{-\Psi/kT} \rangle \; . \qquad (2)$$

Hier duidt $\langle \cdots \rangle$ een kanonisch gemiddelde aan in de ruimte van $N-1$ deeltjes, waarbij de configuraties van de $N-1$ deeltjes niet beïnvloed worden door de aanwezigheid van het proefdeeltje. Daar Q_{N-1}/Q_N gelijk is aan λ, de thermodynamische activiteit, en N/V aan ρ, de dichtheid, vindt men dat:

$$\rho/\lambda = \langle \mathrm{e}^{-\Psi/kT} \rangle \, , \qquad (3)$$

dit is de grondvorm van ons principe. De reden voor de keuze van de naam 'potentiaaldistributie theorie' is als volgt: wanneer $P(\Psi)$ de distributie is van de potentiaal, dat wil zeggen wanneer $P(\Psi)\mathrm{d}\Psi$ de kans aangeeft dat de potentiaal die ondervonden wordt door een proefdeeltje ligt tussen Ψ en $\Psi + \mathrm{d}\Psi$, dan kan het kanonisch gemiddelde $\langle \cdots \rangle$ van elke functie van Ψ berekend worden als $\int \dots P(\Psi)\, \mathrm{d}\Psi$. Kiest men een benadering voor $P(\Psi)$ dan verkrijgt men nuttige benaderingsmethoden.

Vergelijking (3) heeft een interessante inverse die pas onlangs ontdekt is[3]. Laat ons Q_{N-1} schrijven als:

$$Q_{N-1} = \frac{1}{(N-1)!} \int_V \dots \int_V \exp(-U_{N-1}/kT)\, \mathrm{d}\tau_1 \dots \mathrm{d}\tau_{N-1}$$

$$= \frac{1}{(N-1)!\, V} \int_V \dots \int_V \exp\left[-(U_N - \Psi)/kT\right] \mathrm{d}\tau_1 \dots \mathrm{d}\tau_N$$

$$= \frac{1}{(N-1)!\, V} N!\, Q_N \langle\langle \mathrm{e}^{\Psi/kT} \rangle\rangle \qquad (4)$$

In deze vergelijking is het gemiddelde $\langle\langle \cdots \rangle\rangle$ verschillend van hetgeen we aangaven met $\langle \cdots \rangle$: $\langle\langle \cdots \rangle\rangle$ is een kanonisch gemiddelde in een systeem van N deeltjes, waarbij het deeltje dat de potentiaal Ψ peilt er één is van de N, en niet een proefdeeltje, zodat de configuraties van de overige $N-1$ deeltjes nu beïnvloed worden door de aanwezigheid van het N^e deeltje. Omdat Q_{N-1}/Q_N weer gelijk is aan λ en N/V aan ρ verkrijgen we uit (4):

$$\lambda/\rho = \langle\langle \mathrm{e}^{\Psi/kT} \rangle\rangle \, , \qquad (5)$$

wat de inverse is van (3).

In een dichte vloeistof opgebouwd uit moleculen die elkaar krachtig afstoten op korte afstand is $\exp(-\Psi/kT)$ bijna altijd erg klein, en dus is het niet praktisch om vergelijking (3) rechtstreeks toe te passen bij de berekening van de activiteit (ofwel de configurationele chemische potentiaal $\mu = kT \ln \lambda$) uitgaande van moleculaire configuraties die men bijvoorbeeld genereert in een computersimulatie; de configuraties die grote waarden van ρ/λ opleveren komen namelijk maar zelden voor. De inverse vergelijking (5) lijdt aan het tegenovergestelde probleem: $\exp(\Psi/kT)$ is bijna altijd enorm groot, maar ter compensatie is er een heel kleine gewichtsfactor in het gemiddelde $\langle\langle \cdots \rangle\rangle$; en de waarde van λ/ρ moet dan verkregen worden als het resultaat van een samenspel van heel grote en heel kleine factoren, hetgeen moeilijk nauwkeurig uit te voeren is. Gelukkig zijn er technieken ontwikkeld om deze moeilijkheden het hoofd te bieden, en de hier geschetste ideeën, vooral vergelijking (3), hebben recentelijk waardevolle toepassing gevonden bij de berekening van chemische potentialen, zelfs in dichte vloeistoffen, uitgaande van met de computer gegenereerde configuraties. We verwijzen naar het werk van Adams[4] voor een vloeistof van harde bollen, en dat van Romano en Singer[5] voor modellen van vloeistoffen bestaande uit moleculen met realistische wisselwerkingskrachten; Powles[6] paste deze methode toe ter berekening van de dampspanningskromme, en Shing en Gubbins[7] boekten belangrijke vooruitgang door de ideeën van de potentiaaldistributietheorie te combineren met de techniek van "umbrella sampling" in Monte Carlo-berekeningen.

Er zijn ook andere nuttige resultaten[1,2] bekend van dezelfde soort als (3). Bijvoorbeeld, in het geval dat de vloeistof

een mengsel van twee of meer componenten a, b, ..., is, kan (3) toegepast worden op elk van de afzonderlijke componenten, zodat:

$$\rho_a/\lambda_a = \langle \exp(-\Psi_a/kT) \rangle , \qquad (6)$$

enzovoort.

Ψ_a is de potentiaal die gevoeld wordt door een proefdeeltje dat zelf een molecule van de soort a is, terwijl het gemiddelde $\langle \cdots \rangle$ berekend wordt over de configuraties van alle moleculen in het mengsel. Een ander voorbeeld is dat van een eencomponentig systeem van moleculen waarin de energie additief is (een som van paarpotentialen); de gemiddelde potentiële energiedichtheid, u, wordt dan gegeven door[1]:

$$u = \tfrac{1}{2}\lambda \langle \Psi e^{-\Psi/kT} \rangle . \qquad (7)$$

Een andere soortgelijke relatie levert de radiële distributiefunctie $g(r)$, of de paardistributiefunctie en de paarcorrelatiefunctie die er nauw verband mee houden. De eigenschappen van deze functies zijn uitvoerig behandeld in het historisch overzicht van De Boer[8], die ook liet zien hoe wezenlijk de rol is die deze functies spelen in de theorie van vloeistoffen. Laten we uitgaan van de definitie van $g(r)$, namelijk dat $\rho\, g(r)$ de gemiddelde lokale dichtheid is op afstand r van een molecule. Gebruiken we dan een soortgelijk argument als waarmee (3) werd afgeleid, dan vinden we[1,2] dat $g(r)$ gegeven wordt door:

$$g(r)\, e^{\phi(r)/kT} = (\lambda/\rho)^2 \langle e^{-[\Psi(r')+\Psi(r'+r)]/kT} \rangle . \qquad (8)$$

In deze vergelijking zijn $\boldsymbol{r}'$ en $\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{r}$ de plaatscoördinaten van een *tweetal* proefdeeltjes die zich op een vaste afstand $r = |\boldsymbol{r}|$ van elkaar bevinden. De totale wisselwerkingspotentiaal is weer een som van paarpotentialen $\phi(r_{ij})$.
Het produkt:

$$y(r) = g(r)\, e^{\phi(r)/kT}, \qquad (9)$$

dat optreedt in (8), is van fundamenteel belang, vooral in vloeistoffen van harde bollen. Deze grootheid is namelijk continu bij $r = \sigma$ (σ is de doorsnee van de bol), ofschoon $g(r)$ en $\exp[\phi(r)/kT]$ geen van beide continu zijn. Uit (8) en (9) verkrijgen wij dan:

$$y(0) = (\lambda/\rho)^2 \langle e^{-2\Psi/kT} \rangle . \qquad (10)$$

Voor harde bollen kan $\exp(-\Psi/kT)$ alleen maar de waarde 0 of 1 hebben, dus zijn $\exp(-\Psi/kT)$ een $\exp(-2\Psi/kT)$ identiek, en verkrijgen we uit (10) en (3):

$$y(0) = \lambda/\rho \quad \text{(harde bollen)}, \qquad (11)$$

welke uitdrukking werd afgeleid door Hoover en Poirier[9].

Voor meer realistische paarpotentialen leidt vergelijking (10), met (3) en (7), tot een interessante ongelijkheid. Laten we als middelwaarde $\bar{A}$ van een willekeurige grootheid A definiëren:

$$\bar{A} = \langle A\, e^{-\Psi/kT} \rangle / \langle e^{-\Psi/kT} \rangle , \qquad (12)$$

waarin $\langle \cdots \rangle$ hetzelfde kanonisch gemiddelde is dat we reeds eerder gebruikt hebben. (Wanneer we voor A de grootheid $A = \exp(\Psi/kT)$ kiezen, dan is de middelwaarde die we met een horizontale streep aanduiden dezelfde die werd aangegeven door $\langle\langle \cdots \rangle\rangle$ in (4) en (5).) Dan verkrijgen we uit (3), (7), (10) en de definitie (12):

$$y(0) = (\lambda/\rho) \exp(-2u/\rho kT)\; \overline{\exp(-\Psi/kT)}\, \exp(\bar{\Psi}/kT). \qquad (13)$$

Er geldt echter voor elke middelwaarde van elke willekeurige grootheid dat de middelwaarde van de e-macht van die grootheid tenminste even groot is als de e-macht van de middelwaarde. Dus vinden we:

$$y(0) \geqslant (\lambda/\rho)\, e^{-2u/\rho kT}, \qquad (14)$$

welke ongelijkheid de grootheid $y(0)$ in verband brengt met een zuiver thermodynamische eigenschap van een vloeistof, namelijk met u/ρ, de gemiddelde potentiële energie per molecule. Henderson[10] heeft de waarde van het rechterlid van (14) geschat en vond dat deze van de orde van 10^5 was voor een dichte vloeistof; volgens vergelijking (14) is deze grote waarde nog maar een *onder*grens voor $y(0)$.

De zeer grote waarde van $y(0)$ is vooral het gevolg van de korte afstandsafstotingskrachten tussen de moleculen in de dichte vloeistof. In de buurt van een kritiek punt, waar de vloeistof lang niet zo'n hoge dichtheid heeft, is $y(0)$ veel kleiner. Een schatting kan als volgt verkregen worden. Denk aan de definitie van het roostergas: het volume is in cellen verdeeld, er is niet meer dan één molecule per cel, en tussen elk paar moleculen in nabuurcellen bestaat een constante negatieve wisselwerkingsenergie. Als elke cel c buren heeft (zodat c het coördinatiegetal is in het model), dan vinden we in de benadering van Bethe en Guggenheim (quasichemische benadering):

$$[(\lambda/\rho)\, e^{-2u/\rho kT}]_{\text{kr.pt.}} = 2\left(\frac{c}{c-2}\right)^{c/(c-1)}$$

De waarde hiervan is slechts $3\frac{1}{4}$ voor $c = 6$, terwijl voor hogere c-waarden deze uitdrukking naar de waarde 2 gaat. Dus, zoals we al vermoedden, is er geen reden om aan te nemen dat $y(0)$ erg groot is bij het kritieke punt.

Onder de meest interessante toepassingen van de potentiaaldistributietheorie vallen diegenen waarbij benaderingen gevonden worden voor de eigenschappen van vloeistoffen met behulp van de gemiddelde-veldbenadering ("mean-field approximation"), welke reeds ten grondslag ligt aan de toestandsvergelijking van Van der Waals. De potentiaaldistributietheorie blijkt de meest directe weg te zijn die leidt tot de toestandsvergelijking van de homogene vloeistof en ook tot de structuur van het grensvlak tussen coëxisterende fasen in heterogeen evenwicht in beide gevallen in de gemiddelde-veldbenadering, waarbij Van der Waals zelf reeds de wezenlijke uitkomsten verkreeg. De Boer[11] heeft een helder en gezaghebbend verslag over de gemiddelde-veldbenadering geschreven, waarin alle essentiële resultaten voor homogene systemen gevonden kunnen worden; in zijn boeiende historische schets van het werk van Van der Waals, en van de recente herleving van de belangstelling ervoor, heeft de Boer aangetoond[12] hoe de theorie van inhomogene vloeistoffen (de theorie van de capillariteit) voor Van der Waals een natuurlijke uitbreiding was van de inzichten, die bij hem leidden tot zijn toestandsvergelijking. Dit verband blijkt ook duidelijk in de formulering van van Kampen[13] en komt eveneens naar voren in de potentiaaldistributietheorie.

Laten we ons de moleculen van een vloeistof voorstellen als harde bollen die elkaar aantrekken. We zullen de afstoting exact behandelen maar de aantrekking in de gemiddelde-veldbenadering. We beginnen met de homogene vloeistof. Stel dat ω de waarschijnlijkheid is dat de harde kern van een proefdeeltje geplaatst kan worden op een willekeurige positie in de vloeistof zonder dat het de harde kernen van een van de andere reeds aanwezige moleculen overlapt, en als $\Psi_{\text{attr.}}$ het attractieve deel van de potentiaal is die door het proefdeeltje ondervonden wordt, gaat (3) over in:

$$\rho/\lambda = \omega \langle \exp(-\Psi_{\text{attr.}}/kT) \rangle . \qquad (15)$$

In de gemiddelde-veldbenadering[11] vervangen we nu het gemiddelde van de e-macht in (15) door $\exp(-\Psi_{\text{mf}}/kT)$, waarbij Ψ_{mf} een constante attractieve wisselwerkingsenergie voorstelt die het proefdeeltje overal ondervindt waar het in de vloeistof past:

$$\Psi_{\text{mf}} = \rho \int_{r>\sigma} \phi_{\text{attr}}(r)\, d\tau = -2a\rho. \qquad (16)$$

In deze vergelijking is $\phi_{\text{attr}}(r)$ het attractieve gedeelte van de intermoleculaire potentiaal, σ is weer de diameter van de harde kern, en:

$$a = -\tfrac{1}{2} \int_{r>\sigma} \phi_{\mathrm{attr}}(r)\, \mathrm{d}\tau, \tag{17}$$

is de a van Van der Waals. De waarschijnlijkheid ω kan uit (15) herkend worden als de waarde van ρ/λ voor een vloeistof van harde bollen zonder attractie; noem deze waarde $\rho/\lambda_{\mathrm{hb}}$, waarbij $\lambda_{\mathrm{hb}} = \lambda_{\mathrm{hb}}(\rho)$ berekend moet worden bij de dichtheid ρ van ons model. Dan wordt de toestandsvergelijking van de vloeistof in deze benadering gegeven door:

$$\lambda(\rho, T) = \lambda_{\mathrm{hb}}(\rho)\, \mathrm{e}^{-2a\rho/kT}. \tag{18}$$

Deze uitdrukking is equivalent met de bekende vergelijking $p = p_{\mathrm{hb}} - a\rho^2$ voor de druk p.
We hebben deze behandeling van de homogene vloeistof gegeven om te laten zien hoe de potentiaaldistributietheorie kan worden toegepast; het is echter van meer belang hem toe te passen op de inhomogene vloeistof, in het bijzonder op de bepaling van het dichtheidsprofiel $\rho(z)$ als een functie van de hoogte z, bijvoorbeeld in een grensvlak vloeistof-damp.[14] Vergelijking (3) moet dan gegeneraliseerd worden tot[15]:

$$\rho(\boldsymbol{r})/\lambda = \langle\, \mathrm{e}^{-\Psi/kT} \,\rangle_{\boldsymbol{r}}, \tag{19}$$

waarbij het gemiddelde nu niet meer genomen wordt op een willekeurig punt in de vloeistof, maar op de plaats $\boldsymbol{r}$, zoals aangegeven; maar λ stelt nog steeds de ruimtelijk-homogene thermodynamische activiteit voor. Vergelijking (19) geldt algemeen, voor elke vorm van inhomogeniteit. In het geval van een horizontaal grensvlak mag $\boldsymbol{r}$ vervangen worden door z.
In de gemiddelde-veldbenadering is het rechterlid van (19) een eenvoudige functionaal van de dichtheidsverdeling $\rho(\boldsymbol{r})$, zoals we direct zullen zien. Daar λ dan uniform is, gaat (19) over in een functionaalvergelijking voor $\rho(\boldsymbol{r})$, of meer in het bijzonder voor $\rho(z)$, in het grensvlak.
Het gemiddelde veld wordt nu $\boldsymbol{r}$-afhankelijk, zodat (16) vervangen moet worden door:

$$\Psi_{\mathrm{mf}}(\boldsymbol{r}) = \int_{r'>\sigma} \phi_{\mathrm{attr}}(r')\, \rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}')\, \mathrm{d}\tau_{r'}, \tag{20}$$

dus een functionaal van de dichtheidsverdeling. Als $\rho(\boldsymbol{r})$ weinig verandert over afstanden van de orde σ geldt nog steeds:

$$\lambda = \lambda_{\mathrm{hb}}[\rho(\boldsymbol{r})] \exp[\Psi_{\mathrm{mf}}(\boldsymbol{r})/kT], \tag{21}$$

in de gemiddelde-veldbenadering, net als in (16)-(18). Maar nu is $\lambda_{\mathrm{hb}}[\rho(\boldsymbol{r})]$ gelijk aan $\lambda_{\mathrm{hb}}(\rho)$, berekend voor de lokale dichtheid $\rho = \rho(\boldsymbol{r})$, terwijl de λ zonder aangegeven argument nog steeds de ruimtelijk-homogene thermodynamische activiteit aanduidt. Als $\rho(\boldsymbol{r})$ nu ook weinig verandert over de werkingssfeer van $\phi_{\mathrm{attr}}(\rho)$, dan kunnen we (20) vereenvoudigen. We zullen hiertoe spoedig overgaan, maar voorlopig handhaven we (20) nog in zijn meer algemene, niet-lokale gedaante.

Als we nu (17), (18) en (20) in rekening brengen, en de configurationele chemische potentiaal $\mu = kT \ln \lambda$ invoeren, dan kunnen we (21) herschrijven als:

$$-\int_{r'>\sigma} \phi_{\mathrm{attr}}(r')\, [\rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}') - \rho(\boldsymbol{r})]\, \mathrm{d}\tau_{r'} = \mu[\rho(\boldsymbol{r}), T] - \mu. \tag{22}$$

Hierin is $\mu[\rho(\boldsymbol{r}), T] = kT \ln \lambda[\rho(\boldsymbol{r}), T]$ terwijl $\lambda(\rho, T)$ gegeven wordt door (18). Dus kan $\mu[\rho(\boldsymbol{r}), T]$ beschouwd worden als de chemische potentiaal van de hypothetische vloeistof die homogeen gehouden wordt bij de dichtheid welke gelijk is aan de lokale dichtheid van de inhomogene vloeistof; de μ zonder argumenten is weer de ruimtelijk-homogene chemische potentiaal van de inhomogene vloeistof.

Vergelijking (22) is een functionaalvergelijking voor de dichtheidsverdeling $\rho(\boldsymbol{r})$ die wij zochten. In een grensvlak moet $\rho(\boldsymbol{r})$ opgevat worden als $\rho(z)$, en dan moet (22) opgelost worden onder de condities $\rho(\infty) = \rho_{\mathrm{g}}$ en $\rho(-\infty) = \rho_{\mathrm{l}}$, waarbij ρ_{g} en ρ_{l} de dichtheden zijn van de gas- en de vloeistoffase bij de temperatuur T (of, wat daarmee gelijkstaat, bij de chemische potentiaal μ, die zelf een functie van T is).

Als $\rho(\boldsymbol{r})$ of $\rho(z)$ inderdaad slechts weinig verandert over de werkingssfeer van $\phi_{\mathrm{attr}}(r)$, dan mag $\rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}')$ in (22) ontwikkeld worden rond $\boldsymbol{r}$, en de ontwikkeling afgebroken worden na de tweede orde; wanneer de inhomogeniteit alleen in de z-richting optreedt, verkrijgen we dan:

$$m\, \mathrm{d}^2\rho(z)/\mathrm{d}z^2 = \mu[\rho(z), T] - \mu, \tag{23}$$

waarin m het tweede moment van $-\phi_{\mathrm{attr}}(r)$:

$$m = -\tfrac{1}{6} \int_{r>\sigma} r^2 \phi_{\mathrm{attr}}(r)\, \mathrm{d}\tau, \tag{24}$$

is, dus een positieve constante. Dit zijn de beroemde formules van Van der Waals voor de bepaling van het dichtheidsprofiel van een grensvlak vloeistof-damp.
In de buurt van het kritieke punt mogen we $\mu(\rho, T) - \mu$ ontwikkelen naar machten van $\rho - \rho_{\mathrm{c}}$ en $T - T_{\mathrm{c}}$, de verschillen van ρ en T van hun respectievelijke waarden bij het kritieke punt. Als we nu weer afbreken na de tweede term, vinden we:

$$\mu(\rho, T) - \mu = -A(T_{\mathrm{c}} - T)(\rho - \rho_{\mathrm{c}}) + B(\rho - \rho_{\mathrm{c}})^3. \tag{25}$$

Uit (25) en (23) verkrijgen we dan het klassieke hyperbolische tangensprofiel[16]:

$$\rho(z) - \rho_{\mathrm{c}} = \sqrt{A(T_{\mathrm{c}} - T)/B} \cdot \tanh\left[\sqrt{A(T_{\mathrm{c}} - T)/2m}\; z\right]. \tag{26}$$

Op dezelfde wijze kunnen we het roostergasmodel analyseren, dat we reeds eerder hebben ingevoerd. Noem $-\epsilon$ ($\epsilon > 0$) de wisselwerkingsenergie tussen moleculen in nabuurcellen. Neem aan dat op het niveau z elke cel c' buren boven zich heeft op het niveau $z+1$, en evenzo c' buren beneden zich op het niveau $z-1$, en dan nog $c-2c'$ buren in zijn eigen laag, op het niveau z, zodat het totale coördinatiegetal weer c is. (Merk op dat z in dit voorbeeld dimensieloos is; het is de hoogte gemeten in eenheden van de hoogte van een cel.) Het model laat geen meervoudige celbezetting toe, dus de potentiaal Ψ die ondervonden wordt door een proefdeeltje is $+\infty$ als er al een molecule van de vloeistof in dezelfde cel zit. Dan gaat (19) over in:

$$\rho(z)/\lambda = [1-\rho(z)]\, \langle \exp(-\Psi_{\mathrm{attr}}/kT) \rangle_z \tag{27}$$

$$\simeq [1-\rho(z)] \exp[-\Psi_{\mathrm{mf}}(z)/kT], \tag{28}$$

waarbij de factor $1-\rho(z)$ de waarschijnlijkheid is dat het proefdeeltje een willekeurige cel op het niveau z leeg aantreft. (Deze dichtheid is weer dimensieloos; het is de deeltjesdichtheid in eenheden van het reciproke volume van een cel.) Vergelijking (27) is exact, en (28) is de gemiddelde-veldbenadering. Opnieuw wordt Ψ_{mf} gegeven door (20), zodat we voor het roostergas vinden dat:

$$\Psi_{\mathrm{mf}}(z) = -\epsilon[c'\rho(z+1) + (c-2c')\rho(z) + c'\rho(z-1)] \tag{29}$$

$$= -\epsilon[c\rho(z) + c'\Delta^2\rho(z)],$$

waarbij Δ^2 de tweede-differentie operator is.
Als de vloeistof homogeen is, met een uniforme dichtheid $\rho(z) = \rho$, en met $\Delta^2\rho = 0$, dan verkrijgt men uit (28) en (29) de toestandsvergelijking:

$$\lambda(\rho, T) = [\rho/(1-\rho)]\, \mathrm{e}^{-c\epsilon\rho/kT}, \tag{30}$$

voor het roostergas in de gemiddelde-veldbenadering. Uitgedrukt in de ermee corresponderende configurationele chemische potentiaal $\mu(\rho, T)$ geven de vergelijkingen (28)-(30) dan voor $\rho(z)$ van de heterogene vloeistof de differentievergelijking:

$$c'\epsilon\, \Delta^2\rho(z) = \mu[\rho(z), T] - \mu, \tag{31}$$

waarin $\mu[\rho(z), T] - \mu$ dezelfde betekenis heeft als tevoren (zie de discussie na vergelijking (22)). Dit is het analogon van de niet-lokale integraalvergelijking (22) in het model van harde bollen met attractie. Als $\rho(z)$ langzaam variëert wordt de tweede differentie $\Delta^2\rho(z)$ gelijk aan de tweede afgeleide $\mathrm{d}^2\rho(z)/\mathrm{d}z^2$, zodat (31) het analogon wordt van (23), met $m = c'\epsilon$ (wat nu de dimensie van een energie heeft

omdat de huidige z en ρ dimensieloos zijn).
Deze techniek, waarbij grensvlakprofielen afgeleid worden met behulp van het potentiaaldistributieprincipe door $\langle \exp(-\Psi/kT) \rangle_r$ in gemiddelde-veldbenadering te schrijven als een functionaal van $\rho(r)$ heeft onlangs een nieuwe toepassing gevonden; namelijk op de bepaling van het concentratieprofiel bij een drie-fasenlijn. In sommige gevallen zijn drie vloeistoffasen met elkaar in evenwicht in drie horizontale lagen, paarsgewijs van elkaar gescheiden door twee gewone twee-fasengrensvlakken, een tussen bovenste en middelste laag, de ander tussen middelste en onderste laag. Even dikwijls echter nemen de fasen in drie-fasenevenwicht niet de vorm aan van horizontale lagen; zij ontmoeten elkaar daarentegen met eindige contacthoeken langs een lijn – de drie-fasenlijn. In dit geval zijn zij paarsgewijs van elkaar gescheiden door drie grensvlakken, elk tussen twee fasen, waarbij die drie grensvlakken ook op de drie-fasenlijn samenkomen. Ver van de drie-fasenlijn vandaan hebben deze vlakke, of bijna vlakke scheidingsoppervlakken dichtheids- of concentratieprofielen net als bij een gewoon grensvlak; die profielen kunnen beschreven worden in de gemiddelde-veldbenadering, met behulp van de theorie die we reeds geschetst hebben. Nu willen we echter ook de ruimtelijke variatie van de dichtheden bepalen dicht bij de drie-fasenlijn, net zoals we de variatie van de dichtheid door elk van de grensvlakken tussen twee fasen reeds bepaald hebben.
We beschouwen weer een eenvoudig model, namelijk een mengsel van drie componenten a, b en c zodanig dat de moleculen van dezelfde soort geen wisselwerking met elkaar hebben terwijl paren van ongelijke moleculen elkaar afstoten als harde bollen met doorsnede σ. Dit is het model van Guerrero et al.[17] We behandelen eerst een homogene fase van deze modelvloeistof en vinden $\lambda_a(\rho_a, \rho_b, \rho_c)$ enz., uit (6) in de gemiddelde-veldbenadering. De interacties zijn zodanig gekozen dat $\exp(-\Psi_a/kT)$ alleen maar 0 of 1 is; de waarde 0 wordt verkregen als een proefdeeltje van soort a binnen de afstand σ komt van de oorsprong van een deeltje van type b of c in de vloeistof; zoniet, dan heeft de e-macht de waarde 1. Dus is ρ_a/λ_a de waarschijnlijkheid dat een willekeurig punt in de vloeistof niet binnen de afstand σ ligt van het centrum van enig molecule van het type b of c. We benaderen deze waarschijnlijkheid door wat hij zou zijn als de b- en c-moleculen lukraak geplaatst zouden zijn (hetgeen, gezien het feit dat ze wisselwerken, niet echt waar kan zijn). Dan vinden we[17]:

$$\rho_a/\lambda_a \simeq \exp[-(\rho_b + \rho_c)], \text{ enz.} \qquad (32)$$

waarbij ρ_a ... en λ_a ..., alle gemeten worden in eenheden $(4\pi/3)(2\sigma)^3$. Dit vervangt nu het eerder verkregen resultaat van de gemiddelde-veldbenadering, omdat er in dit geval geen aantrekkingskrachten tussen de moleculen zijn, alleen maar afstotingen tussen harde bollen. De benadering (32) is thermodynamisch consistent; hij voldoet aan de strenge eisen $\partial \ln \lambda_a/\partial\rho_b = \partial \ln \lambda_b/\partial\rho_a$, enz., waaraan andere denkbare benaderingen mogelijkerwijs niet zouden voldoen. Dus vinden we voor de toestandsvergelijking van de vloeistof, in deze benadering:

$$\lambda_a(\rho_a, \rho_b, \rho_c) = \rho_a \exp(\rho_b + \rho_c), \text{ enz.} \qquad (33)$$

Met behulp van (33) kan men toestanden vinden[17] waarin het mengsel zich in drie fasen scheidt; in een van deze toestanden is $\rho_a \gg \rho_b + \rho_c$; de andere twee worden uit de eerste verkregen door a, b en c te permuteren. Vanwege de symmetrie moet in zulk een drie-fasenevenwicht gelden dat $\lambda_a = \lambda_b = \lambda_c$. En ook alweer vanwege de symmetrie moeten de fasen elkaar langs een drie-fasenlijn ontmoeten, met drie gelijke contacthoeken (de hoeken tussen de twee-fasenvlakken) van 120°.
Nu willen we het dichtheidsprofiel $\rho_a(x,y)$, $\rho_b(x,y)$ en $\rho_c(x,y)$ bepalen, waarbij x, y de twee ruimtecoördinaten zijn die loodrecht staan op de richting van de drie-fasenlijn (er verandert natuurlijk niets in de richting langs de lijn, die de richting is, evenwijdig aan alle drie de twee-fasenvlakken tegelijk). Daartoe beschouwen we (6) in de vorm:

$$\rho_a(x,y)/\lambda_a = \langle \exp(-\Psi_a/kT) \rangle_{x,y},$$

die van toepassing is voor een inhomogene vloeistof, en we benaderen het rechterlid weer door te veronderstellen dat een proefdeeltje van type a deeltjes van type b of c alleen maar ziet alsof ze willekeurig geplaatst waren, maar met lokale dichtheden $\rho_b(x,y)$ en $\rho_c(x,y)$. Het resultaat is een benadering voor $\langle \exp(-\Psi_a/kT) \rangle_{x,y}$ in de vorm van de e-macht met in de exponent een integraal functionaal van $\rho_b(x,y)$ en $\rho_c(x,y)$ die sterk analoog is met de functionaal (20), maar die een zuiver geometrische factor bevat in plaats van de intermoleculaire potentiaal[18].
Ik zal dit resultaat hier niet weergeven, want het zal binnenkort beschikbaar zijn voor de belangstellende lezer[18], maar ik zal de vereenvoudigde uitdrukking geven welke daaruit volgt in de veronderstelling dat de dichtheden langzaam veranderen. We mogen dan de integraal functionaal ontwikkelen en de ontwikkeling afbreken na de tweede term, net zoals we (23) uit (22) verkregen. Dan vinden we dat de dichtheden $\rho_a(x,y)$, enz., door de volgende vergelijking bepaald worden:

$$-\tfrac{1}{10}\nabla^2(\rho_b + \rho_c) = \ln[\lambda_a(\rho_a, \rho_b, \rho_c)/\lambda], \text{ enz.,} \qquad (34)$$

waar ∇^2 de twee-dimensionale Laplaciaan $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ is, waar x en y gemeten worden in eenheden σ en dus dimensieloos zijn; en waar $\lambda_a(\rho_a, \rho_b, \rho_c)$ de door (33) bepaalde functie is, terwijl λ de gemeenschappelijke constante waarde van de activiteiten λ_a, λ_b en λ_c in het drie-fasenevenwicht is. Vergelijking (34) is duidelijk analoog aan (23) of (31); nu echter is de activiteit $\lambda_a(\rho_a, \rho_b, \rho_c)$ van het hypothetische systeem met uniforme dichtheden ρ_a, ... enz. gelijk aan de lokale dichtheden $\rho_a(x,y)$, enz. via (34) afhankelijk van de ruimtelijke variaties van de dichtheden van de andere componenten dan a, enz.. Dit is een gevolg van de afstoting tussen ongelijksoortige moleculen, en van de afwezigheid van een wisselwerking tussen gelijksoortige moleculen in dit model. De fysisch-relevante oplossingen van (34), $\rho_a(x,y)$ enz., zijn diè welke overgaan in de passende constante dichtheden ρ_a, enz. binnen elke fase. Ver van de drie-fasenlijn vandaan, en in de juiste richtingen bekeken, gaan deze oplossingen ook op correcte wijze over in de dichtheidsprofielen aan de grensvlakken tussen twee fasen.
Deze nieuwe toepassing maakt het nut van de potentiaaldistributietheorie duidelijk. Ofschoon de theorie, zoals we reeds gezien hebben, de grondslag vormt voor belangrijke praktische methoden in de theorie van homogene vloeistoffen, is het waarschijnlijk juist in de toepassing op niet-homogene vloeistoffen dat zijn ware kracht en veelzijdigheid tot hun recht komen.

The author gratefully acknowledges the kindness and generosity of dr. J.M.H. Levelt Sengers, who expertly translated this article from the original English.
He also acknowledges support by the National Science Foundation and the Cornell University Materials Science Center.

Referenties

1. B. Widom: J. Chem. Phys. **39** (1963) 2808.
2. J.L. Jackson en L.S. Klein: Phys. Fluids **7** (1964) 279.
3. M.J. de Oliveira (met R.B. Griffiths), daarna, onafhankelijk hiervan afgeleid door K.S. Shing (met K.E. Gubbins): persoonlijke mededelingen.
4. D.J. Adams: Mol. Phys. **28** (1974) 1241.
5. S. Romano en K. Singer: Mol. Phys. **37** (1979) 1765.
6. J.G. Powles: Mol. Phys. **41** (1980) 715.
7. K.S. Shing en K.E. Gubbins: Mol. Phys. **43** (1981) 717.
8. J. de Boer: Rept. Prog. Phys. **12** (1949) 305.
9. W.G. Hoover en J.C. Poirier: J. Chem. Phys. **37** (1962) 1041.
10. D. Henderson: Mol. Phys. **25** (1973) 603.
11. J. de Boer: Physica Norvegica **5**, no. 3-4. (1971).
12. J. de Boer: Physica **73** (1974) 1.
13. N.G. van Kampen: Phys. Rev. **135A** (1964) 362.
14. C.A. Leng, J.S. Rowlinson en S.M. Thompson: Proc. R. Soc. Lond. **A 352** (1976) 1.
15. B. Widom: J. Stat. Phys. **19** (1978) 563.
16. J.W. Cahn en J.E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258.
17. M.I. Guerrero, J. S. Rowlinson en G. Morrison: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **72** (1976) 1970.
18. J. Kerins en B. Widom: Zal ter publikatie worden ingezonden. J. Kerins: Academisch proefschrift. Cornell University (1981).